Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Donnerstag, den 9. Januar 1902, Mittags 1 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Alfred Gradenwitz.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Hans Kochan,**
Herr cand. phil. **Erich Wiek,**
Assistenten am physikalischen Institut der Universität.

Breslau.
Buchdruckerei H. Fleischmann,
1902.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Donnerstag, den 9. Januar 1902, Mittags 1 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Alfred Gradenwitz.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Hans Kochan,**
Herr cand. phil. **Erich Wiek,**
Assistenten am physikalischen Institut der Universität.

Breslau.
Buchdruckerei H. Fleischmann,
1902.

Dem Andenken meines teuren Vaters.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle Herrn

Professor Dr. Ad. Heydweiller

für das liebenswürdige Interesse, das er mir während meiner Studienzeit bezeugt hat, sowie besonders für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung, ebenso Herrn

Geheimr. Prof. Dr. O. E. Meyer

für die Zuvorkommenheit, mit der er mir die Mittel des phys. Institutes zur Verfügung gestellt hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Während sonst über die Kapillaritätskonstanten wässriger Salzlösungen eine überaus reiche Litteratur vorliegt, ist das Gebiet der Lösungen, deren Konzentration unter $^1/_2$ normal bleibt, noch fast unerforscht geblieben.

Die wenigen Untersuchungen, die hierüber angestellt worden sind, haben keine endgültige Lösung des Problems geliefert.

Und doch ist gerade die Kenntnis des Verhaltens der verdünnten Lösungen von besonderem Interesse, da man bei gewissen anderen für Salze charakteristischen Konstanten, die sich sonst durchaus additiv verhalten, bei zunehmender Verdünnung ein Abweichen von diesem Verhalten festgestellt hat und somit die Möglichkeit nahe gelegt ist, dass dies auch für die Kapillarkonstanten gelten könnte.

Wenn fast alle bisherigen Untersuchungen sich auf höhere Konzentration beschränken, so werden wir wohl nicht fehl gehen, wenn wir diesen Umstand mit den rein technischen Schwierigkeiten erklären, die das Studium sehr verdünnter Lösungen darbietet. Die bisherigen Untersuchungsmethoden sind wohl ohne Ausnahme nicht im Stande gewesen, das Verhalten solcher Lösungen von dem des reinen Wassers zu unterscheiden: Die vorhandenen Unterschiede waren von der Grössenordnung der Versuchsfehler[1]).

Auch die klassische Methode der Steighöhen macht hierin keine Ausnahme; ich will nur das Beispiel Volkmann's

[1]) Wied. Ann. 17, 1882 p. 365.

nennen, der die Kapillarkonstante von Wasser, das durch Beifügung einer Spur Kupfervitriol einen Stich ins Bläuliche erhalten hatte, immer noch identisch mit der des reinen Wassers fand.

In neuerer Zeit hat wohl Dorsey[1]) zur Untersuchung von verdünnten Lösungen eine einwandsfreie Methode angewandt, die der Oberflächenwellen. Doch erfordert dieselbe einmal einen überaus subtilen und komplizierten Apparat, andererseits zeugen die grossen Abweichungen von Dorsey's Einzelbeobachtungen zur Genüge von den Schwierigkeiten, welche die Technik dieses Verfahrens bietet.

Es erschien demnach nicht unberechtigt, von diesem Gesichtspunkte aus nochmals Untersuchungen über Kapillaritätskonstanten wässriger Salzlösungen anzustellen. Mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Heydweiller, dem ich die Anregung hierzu verdanke, legte mir den Gedanken nahe, die Steighöhenmethode dahin abzuändern, dass man nicht die absoluten Werte der Steighöhen zu messen hätte, sondern direkt die Differenzen beobachten könnte, die sich ergeben, wenn von zwei identischen Röhren die eine in Lösung, die andere in Wasser taucht.

Ich beabsichtigte nun zunächst, diese Höhen-Differenzen direkt mit dem Mikroskop zu messen, fand aber hierbei besondere Schwierigkeiten. Wenn man nämlich die Versuchsröhre anfänglich ebenso wie die Vergleichsröhre mit reinem Wasser füllt, kann man zwar sehr wohl durch Verschieben der einen Röhre beide Menisken auf Stellen von gleichem Durchmesser bringen; wenn man nun aber das Wasser der Versuchsröhre durch die zu untersuchende Flüssigkeit ersetzt, bringt die veränderte Kapillarkonstante den einen Meniskus bei der konischen Gestalt der Röhren an eine Stelle von anderem Durchmesser. Die Veränderung der spezifischen Kohäsion ist also nicht der Aenderung der Steighöhe proportional, müsste vielmehr zunächst auf eine Röhre von konstantem Durchmesser reduziert werden. Hierzu wäre die

[1]) Phys. Rev. V pp. 170, 213. — Phil. Mag. V 14, pp. 134, 369.

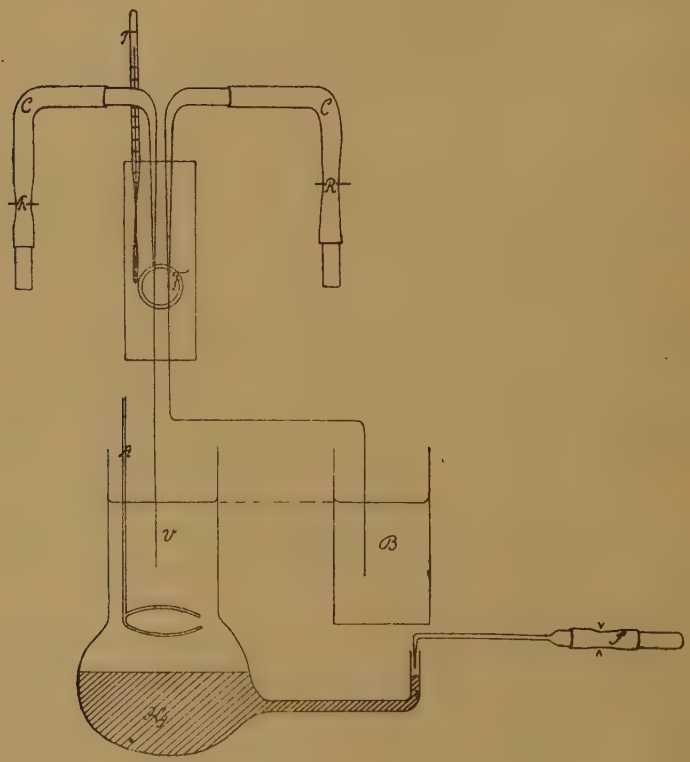
genaue Kenntnis des Durchmessers über ein gewisses Bereich der Röhren erforderlich, und die unvermeidliche Unsicherheit dieser Bestimmung würde die Zuverlässigkeit der Resultate in Frage stellen. Andererseits ist es schwer, sich der Gleichheit des Niveaus in beiden Gefässen mit der erforderlichen Genauigkeit zu versichern, da die zu messenden Strecken häufig nur wenige Hundertstel Millimeter betragen und man bei der Vergleichnng der beiden Niveaus mit Leichtigkeit einen Fehler von derselben Grössenordnung begehen dürfte.

Aus diesen Gründen gab ich diesen ursprünglichen Gedanken einer direkten Messung auf und wählte eine indirekte Methode, die einmal die eben berührten Schwierigkeiten vermeiden und dann auch eine Genauigkeit der Messung erlauben dürfte, die man bei dem direkten Verfahren kaum erreichen kann. Ich goss nämlich die Versuchsflüssigkeit, — zunächst reines Wasser, dem im Laufe des Versuches abgewogene Mengen von einer Lösung bekannter Konzentration zugefügt wurden, — auf eine etwa 2 cm hohe Schicht Quecksilber auf. Wenn durch Hinzufügung von Lösung die Kapillarkonstante geändert wurde und infolge dessen der Meniskus in der Röhre seinen Stand änderte, nahm ich soviel Quecksilber weg oder goss soviel hinzu, dass der Meniskus auf seine Nulllage zurückkehrte.

Eine Wägung der weggenommenen oder hinzugefügten Quecksilbermenge gab mit grosser Genauigkeit die Höhendifferenz, nachdem ich den Durchschnitt des Versuchsgefässes an der betreffenden Stelle gemessen oder vielmehr rein empirisch den Reduktionsfaktor der Quecksilbermengen auf Höhendifferenzen bestimmt hatte. Von dieser Höhendifferenz, die in den Versuchsresultaten mit Δh_{Hg} bezeichnet ist, war nur noch die durch das Zufügen von Lösung entstandene Niveauerhöhung, die weiterhin mit Δh_s bezeichnet werden wird, abzuziehen, um die Veränderung der Steighöhe, die der Veränderung der spezifischen Kohäsion proportional ist, zu erhalten.

Beschreibung des Apparates.

Nach dieser kurzen Charakterisierung der Methode will ich nunmehr die Einzelheiten des Apparates an der Hand beigefügter Figur erläutern.



Das Gefäss V stellt ein System kommunicierender Röhren dar, dessen weiter Arm als Versuchsgefäss dient.

Auf den Boden desselben ist sorgfältig gereinigtes Quecksilber aufgegossen, das die enge Horizontalröhre sowie

den ebenfalls engen und kurzen zweiten Arm des Gefässes vollständig erfüllt. Im Versuchsgefäss ist sodann auf das Quecksilber die Versuchsflüssigkeit — bei Beginn jeder Reihe zunächst reines Wasser — geschichtet. Vermittelst des Hebers S, der aus zwei durch ein Stück Gummischlauch verbundenen Stücken Glasröhre besteht, von denen das eine knieförmig gebogen ist und in eine Spitze ausläuft, kann man mit grosser Sicherheit selbst die kleinsten Mengen Quecksilber absaugen oder hinzufügen und so das Niveau im Versuchsgefässe beliebig verändern.

Oberhalb von V ist das weite Glasrohr M angebracht, das unten durch einen Gummipfropfen verschlossen und mit Wasser angefüllt ist. Durch die ganze Länge dieser Röhre sind zwei Kapillaren geführt, von denen die eine in die Versuchsflüssigkeit taucht, während die andere nach dem Wasserglase B geführt ist. Die Rolle dieser zweiten Röhre, die lediglich der Kontrolle dient, soll später erwähnt werden.

Beide Röhren haben oberhalb einen Ansatz von Gummischlauch c, mit dem ein Hahn R verbunden ist. Diese Vorrichtung ermöglicht es, Flüssigkeit in die Röhren zu saugen und eventuell darin zu erhalten, ebenso gestattet sie es, Luftblasen durch die Flüssigkeit im Gefäss zu treiben.

Durch das planparallele Fenster F hindurch sind beide Kapillaren sichtbar und können mit dem Fernrohr respektive Mikroskop beobachtet werden. Das Thermometer F giebt die Temperatur des Wasserbades unweit der Stelle, wo die Menisken sich befinden. Dasselbe war in Zehntel Grade geteilt und gestattete also die Abschätzung eines Hundertstels.

Theorie des Apparates.

Wie oben bemerkt, sind die abgewogenen Quecksilbermengen durch Multiplikation mit einem empirisch gefundenen Reduktionfaktor auf Steighöhenunterschiede zu reduzieren und hiervon ist die Niveauveränderung, die durch das Hinzufügen einer kleineren Menge Lösung entstanden ist, abzuziehen, um den Betrag zu erhalten, der der Veränderung

der spez. Kohäsion proportional ist. Wenn man nun das Gewicht dieser Lösungsmenge nach Multiplikation mit dem Verhältnis der spezifischen Gewichte von Hg und Lösung wie eine äquivalente Menge Quecksilber betrachten wollte, würde man sich beträchtlichen Fehlern aussetzen. Denn während bei dem Hinzufügen von Quecksilber in das kommunizierende Gefäss jeder Höhenveränderung in dem weiten Arme eine gleiche in dem engen Arme entspricht, das kommunizierende Röhrensystem sich also wie ein allseitig geschlossenes Gefäss verhält, dessen Querschnitt gleich der Summe der Querschnitte in beiden Röhren wäre, steht bei Hinzufügen von Lösung die Hebung h' im engen Rohre zu der Niveauveränderung im weiten Rohre im Verhältnis s:13,55 der spesifischen Gewichte von Lösung und Quecksilber. Es entspricht also in diesem Falle einer äquivalenten Menge eine grössere Höhenveränderung als im ersten.

Es sei h diese Höhenveränderung, die einem Hinzufügen von bgr Lösung vom spezifischen Gewicht s in den weiten Arm des Gefässes entspricht. Wenn Q und q bezw. die Querschnitte im weiten und im engen Rohr sind, so habe ich

$$h = \frac{b}{Qs} - h'',$$

wo h'' die Senkung des Quecksilberniveaus links ist, die durch die Ausgleichung der Druckvermehrung entsteht und der eine Hebung h' rechts entspricht.

Dann ist

$$h'' = h' \frac{q}{Q},$$

$$h' = h \frac{s}{13{,}55},$$

$$\text{also } h'' = h \frac{s}{13{,}55} \frac{q}{Q};$$

es entspricht also den bgr eine Niveauerhöhung

$$h_s = \frac{b}{s\,Q\left(1 + \frac{s}{13{,}55}\,\frac{q}{Q}\right)}.$$

Aus diesem Ausdruck finde ich den Wert für die Niveauveränderung, die dem Hinzufügen oder Wegnehmen von dem demselben Gewicht Hg entsprechen würde, indem ich s = 13,55 darin einsetze, also

$$\Delta\, h_{Hg} = \frac{b}{13{,}55\,Q\left(1 + \frac{q}{Q}\right)}.$$

Hieraus das Verhältnis:

$$\frac{\Delta\, h_s}{\Delta\, h_{Hg}} = \frac{13{,}55}{s}\,\frac{1 + \frac{q}{Q}}{1 + \frac{s}{13{,}55}\,\frac{q}{Q}}$$

oder, da $\frac{s}{13{,}55}\,\frac{q}{Q}$ ein kleiner Bruch ist:

$$\Delta\, h_s = \Delta h_{Hg}\,\frac{13{,}55}{s}\left(1 + \frac{q}{Q}\right)\left(1 - \frac{s}{13{,}55}\,\frac{q}{Q}\right),$$

oder schliesslich:

$$\Delta h_s = \Delta h_{Hg}\,\frac{13{,}55}{s}\left(1 + \frac{q\,(13{,}55 - s)}{13{,}55\,Q}\right).$$

Die entsprechende Höhenvermehrung $\Delta\, h_s$ ist also um den Bruchteil $\frac{q}{Q}\,\frac{13{,}55 - s}{13{,}55}$ grösser als diejenige, die ich durch Multiplikation des Reduktionsfaktors für Quecksilber mit $\frac{13{,}55}{s}$ erhalten hätte.

Beschreibung der Versuche.

Die Methode wurde angewandt auf die Chloride und Nitrate von Na, K und Li. Die Salze waren als chemisch rein aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen worden. Das verwandte Wasser war das im hiesigen Laboratorium vorhandene; dasselbe war vorher auf seine Leitfähigkeit geprüft worden, und da dieselbe nicht mehr als $0{,}12.10^{4}$ bei einer Temperatur von 17^{0} betrug, konnte das Wasser als brauchbar angesehen werden.

Die Kapillaren wurden aus vorher ausgekochten und mit conc. Salpetersäure sowie mit Alkohol behandelten Glasröhren nach Quincke's Vorgang an der Gebläseflamme ausgezogen, worauf der Apparat sofort zusammengesetzt und Sorge getragen wurde, dass die Röhren, wenn nicht gebraucht, ständig unter Wasser blieben, wozu die in der Figur angedeutete Saugvorrichtung diente. Es zeigte sich, dass man den Röhren auf diese Weise im allgemeinen mehrere Tage hindurch eine so gute Benetzbarkeit erhalten konnte, dass Einstellungen von unten und oben her um weniger als 0,01 mm differierten; doch wurde stets gleichmässig von oben her eingestellt.

Von dem zu untersuchenden Salze wurde eine nicht ganz konzentrierte Lösung hergestellt, deren spezifisches Gewicht durch den Auftrieb eines Senkkörpers an der Wage bestimmt wurde. Aus dem spezifischen Gewicht wurde nach den Tabellen von Kohlrausch und Holborn[1]) die Konzentration nach dem Molekulargehalt in 1000 ccm Wasser bestimmt.

Beim Beginn einer jeden Versuchsreihe wurde das Gefäss V soweit mit einer abgewogenen Menge Wasser gefüllt, dass der Meniskus in der Gegend des Fadenkreuzes einstand. Als Beobachtungsfernrohr diente das Fernrohr eines Kathetometers, dessen Vergrösserung durch eine Ansatzlinse soweit

[1]) Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, p. 145 ff.

erhöht wurde, dass der Apparat in eine Entfernung von etwa 20 cm vom Objektiv gebracht werden konnte und man im Stande war, den Meniskus mit einer Unsicherheit von höchstens 0,005 mm auf das Fadenkreuz einzustellen. Die genaue Einstellung konnte sowohl durch Drehen der Mikrometerschraube des Kathetometerfernrohres als auch durch Hinzufügen oder Wegnehmen von Quecksilber mit Hülfe des oben beschriebenen Kapillarhebers bewirkt werden.

Wie schon erwähnt, befinden sich im Gesichtsfeld des Fernrohres ausser dem Meniskus der Versuchsröhre noch der einer Kontrollröhre, die an der in Betracht kommenden Stelle möglichst denselben Durchmesser hat wie die erstere, was sich durch Verschieben der einen oder anderen leicht erreichen lässt. Diese Controllröhre taucht ständig in Wasser und dient dazu, die Einflüsse der überdies durch das gemeinsame Wasserbad verkleinerten Temperaturschwankungen auszuschalten. Wenn man nämlich, und wohl mit Recht, annimmt, dass der Temperaturkoëffizient der verdünnten Lösungen von dem des reinen Wassers wenig verschieden ist, kann man sich bei den wenige Zehntel Grade betragenden Temperaturänderungen damit begnügen, dass man als Nulllage des Versuchsmeniskus stets den Stand des Kontrollmeniskus annimmt und etwaigen kleinen Bewegungen desselben mit der Mikrometerschraube des Kathetometers folgt.

Man stellt also zunächst auf den Kontrollmeniskus ein, und zwar so, dass der Horizontalfaden des Fadenkreuzes etwa 0,01 mm oberhalb verläuft und bringt dann den Versuchsmeniskus auf denselben Abstand von demselben. Es lässt sich durch die Vergleichung der beiden gleich grossen Menisken eine konstante Einstellung weit genauer erzielen, als wenn kein Vergleichspunkt vorhanden wäre, so dass sich die Kontrollröhre auch für diesen Zweck nützlich erweist.

Nach beendeter Einstellung fügt man eine kleine abgewogene Menge Lösung zu dem Wasser in V, worauf man mit einem Rührer, der während der ganzen Dauer einer Versuchsreihe im Gefässe verbleibt, die Mischung

herstellt. Durch wiederholtes Ansaugen und Ausblasen sorgt man dafür, dass die Flüssigkeit in der Kapillaren mit der im Gefäss gleiche Konzentration hat.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken: Ich fand bei meinen ersten Versuchen stets beim Beginn einer Reihe ein beträchtliches Sinken des Meniskus, nachdem ich durch Ansaugen und Ausblasen die Konzentration im Gefäss und in der Röhre gleich gemacht hatte. Dieses Sinken war beim zweiten Versuche bedeutend geringer als beim ersten und hörte nach dem dritten oder vierten ganz auf. Infolge dessen bekam ich für meine ersten Reihen bei kleinen Konzentrationen Kapillaritätskonstanten, die kleiner als die des reinen Wassers waren. Dieses Verhalten ist wohl damit zu erklären, dass die Lösung anfänglich nicht mit Luft bezw. dem CO_2 der Luft gesättigt war, und dass daher infolge von Durchblasen von Luft die Kapillarkonstante zunächst abnahm, wie dies auch von Volkmann[1]) beobachtet worden ist. Ich sorgte deshalb bei meinen weiteren Versuchen wie dieser dafür, dass das benutzte Wasser zunächst mit Luft gesättigt wurde.

Ein ähnliches anfängliches Sinken des Meniskus konnte ich infolge des Rührens beobachten, ein Umstand, der wohl ebenso zu erklären ist. Ich habe aus diesem Grunde Sorge dafür getragen, dass vor Beginn der Messungen das Wasser beiden Einflüssen gegenüber stabil geworden war.

Nachdem das Konzentrationsgleichgewicht innen und aussen erzielt war, wurde der Meniskus durch Fortnahme einer abgewogenen Quecksilbermenge vermittelst des Kapillarhebers wieder auf seine Nulllage gebracht, worauf alles wieder auf den Anfangsstand zurückgebracht war. Man konnte somit, wie früher zu dem reinen Wasser, so jetzt zu der sehr verdünnten Lösung im Gefäss eine weitere Menge Ausgangslösung hinzufügen, eine Messung bei dieser neuen Konzentration machen, und so beliebig weit fortfahren. Ich habe auf diese Weise Serien von 6, 8 und mehr Einzel-

[1]) Volkmann l. c.

versuchen an Konzentrationen, die von etwa 0,01 normal bis 0,5 normal wuchsen, ausgeführt. Zu bemerken ist, dass man auf diesem Wege die einzelnen Konzentrationen nicht etwa mit der unmittelbar vorgehenden sondern mit reinem Wasser vergleicht, da ja stets alles auf den anfänglichen Nullstand reduziert wird und bei höheren Konzentrationen die Summen der einzelnen Quecksilber- und Lösungsmengen stets die Mengen darstellen, die ein direkter Sprung auf die betreffende Konzentration ergeben hätte. Vergleichende Versuche haben überdies ergeben, dass die Resultate in beiden Fällen durchaus dieselben sind.

Zum Schlusse der einzelnen Reihen wurde meistens das spezifische Gewicht der Endkonzentration bestimmt und zur Kontrolle mit dem berechneten verglichen, wobei stets gute Uebereinstimmung gefunden wurde.

Was die Bestimmung des Reduktionsfaktors der Quecksilberwägungen anbelangt, so wurde dieselbe in der Weise vorgenommen, dass das Kathetometer auf die von oben her scharf beleuchtete Niveaufläche im Gefäss eingestellt wurde. Darauf wurde das Kathetometerfernrohr um einen oder mehrere Millimeter tiefer oder höher eingestellt und soviel Quecksilber fortgenommen resp. hinzugefügt, bis das Niveau wieder auf das Fadenkreuz einstand. Noch vorteilhafter wurde bei einem Teil der Versuche an Stelle des Kathetometers hierzu ein Sphärometer verwandt.

Der Faktor wurde bei jeder neuen Anordnung aufs Neue bestimmt, und die aus mehreren Einzelwerten genommenen Mittelwerte waren für die ersten Versuche meistens etwa $= \frac{1}{13,5}$ so dass also 13,5 Gramm Quecksilber einer Höhenveränderung von einem Millimeter entsprachen. Somit konnte man sich bei diesen Wägungen mit einer Genauigkeit von 0,05 g begnügen, um Höhenveränderungen bis auf 0,01 mm zu messen, eine Genauigkeit, die meine Methode im Uebrigen sehr wohl zulässt. Bei späteren Versuchen mit einem neuen Apparate lagen in dieser Hinsicht die Verhältnisse noch besser. (Siehe hierüber weiter unten).

Um die entsprechenden Werte von Δh_n zu erhalten, wurde der Reduktionsfaktor für Quecksilber mit dem oben berechneten Ausdruck

$$\frac{13{,}55}{s}\left(1 + \frac{q\,(13{,}55 - s)}{13{,}55\,Q}\right)$$

multipliziert.

Bei diesen Wägungen kam es auf eine weitere Dezimale an. Was im übrigen die Berechnung der Resultate anbelangt, so ergaben die oben erwähnten Tabellen die Ausgangskonzentration, die dem gefundenen spezifischen Gewicht entsprach. Hiernach wurden die einzelnen Konzentrationen mit Hülfe der Formel gefunden:

$$m_n = m_0 \frac{\frac{\sum^{n}\alpha_n}{s_n}}{\frac{A}{s_t} + \frac{\sum\alpha_n}{s_0}}$$

wo die α_n die einzelnen zugefügten Lösungsmengen, s_0 deren spezifisches Gewicht, A die ursprüngliche Wassermenge, s_t deren spezifisches Gewicht bei der Versuchstemperatur ist.

Sodann wurden zur Berechnung der spezifischen Gewichte der einzelnen Konzentrationen unter Zugrundelegung der von Kohlrausch und Hallwachs für Na gezeichneten Kurven angenäherte Werte für $\frac{s-1}{m}$ bestimmt, wobei angenommen wurde, dass diese Kurven der von Na parallel verlaufen, eine Annahme, die als erste Annäherung genügen dürfte.

Da für $LiNO_3$ die Tabellen von Kohlrausch und Holborn die Dichte nicht angeben, musste ich für diese Daten auf die Bestimmungen von Kremers[1]) zurückgreifen.

Wenn man die Niveauveränderungen berechnet, die bei dem jedesmaligen Hinzufügen von Lösung entstehen (und die dann von den aus den Quecksilberwägungen ermittelten

[1]) Kremers, Pogg. Ann. 114, p. 45.

Höhenzunahmen abzuziehen sind), entgeht man dem Einfluss der Mischungskontraktion wohl am einfachsten, wenn man das Volumen der ursprünglich vorhandenen Wassermenge von der nach dem Hinzufügen von Lösung vorhandenen Gesamtmenge — die letztere dividiert durch ihre auf Wasser von derselben Temperatur bezogenen Dichte — abzieht; also

$$\Delta V = \frac{A + \sum^{n} p}{s_n} - \frac{A}{s_o}.$$

Prüfung der Methode und Einfluss der absorbierten Luftmenge.

Im Laufe meiner Versuche stellte es sich als wünschenswert heraus, einen Massstab von der Zuverlässigkeit der Methode zu bekommen; hierzu wählte ich folgendes Verfahren:

Ich stellte nach dem oben beschriebenen Vorgehen eine Versuchsreihe an, mit dem Unterschiede jedoch, dass nicht Lösung, sondern eine kleinere abgewogene Wassermenge hinzugegeben wurde; im Uebrigen wurde an dem Gange der Experimente nichts geändert und die Resultate wie sonst berechnet.

Da nun während der Beobachtungsreihe sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit in keiner Weise geändert hatte, mussten auch, wenn keine konstanten Fehler vorlagen, die Kapillarhöhen dieselben geblieben sein, das heisst, die oben mit Δh_{Hg} und Δh_s bezeichneten Grössen mussten sich als gleich ergeben.

Ich gebe hier einige Reihen:

Reihe 1.

Δh_{Hg}	Δh_s	Diff.
1.390 mm	1.391 mm	+ 0.001 mm
1.867	1.865	— 0.002
3.539	3.535	— 0.004

Reihe 2.

Δh_{Hg}	Δh_s	Diff.
0.261 mm	0.261 mm	0.000 mm
0.684	0.686	+ 0.002
2.252	2.245	— 0.007

Die Abweichungen betragen also im Mittel etwa 0,003 mm; von derselben Grössenordnung sind aber die Fehler, die bei den Wägungen gemacht wurden, da die Quecksilberwägungen bis auf ein halbes Decigramm, die Lösungswägungen bis auf ein halbes Centigramm genau ausgeführt wurden, so dass das Tangieren des Meniskus bis auf wenige Tausendstel Millimeter genau bestimmt wurde, ein Resultat, das natürlich erst nach langdauernder Uebung erreicht werden konnte.

Dass die Methode Höhenveränderungen bis auf ein halbes Hundertstel Mill. — im ungünstigsten Falle — zu bestimmen erlaubt (was bei einer Gesamtsteighöhe von etwa 50 mm einer prozentischen Veränderung von 0,01 entspricht, werden später die Versuchsresultate bestätigen; ein Blick auf die Kurven wird zeigen, dass die Abweichungen der einzelnen Punkte von dem sehr regelmässigen Linienzug nur in seltenen Fällen einen Teilstrich betragen, was einem Zehntausendstel des Gesamtbetrages der Kapillarkonstante entspricht.

Die durch die Bestimmung des Reduktionsfaktors, die bei späteren Versuchen sehr sorgfältig mit Hülfe des Sphärometers erfolgte, und die als bis auf etwa 3 Tausendstel genau anzusehen ist (die drei gefundenen Werte, deren Mittelwert verwandt worden ist, waren $\frac{1}{26{,}79}$, $\frac{1}{26{,}81}$, $\frac{1}{26{,}85}$ an drei verschiedenen Stellen des Röhrenquerschnittes, die das Bereich begrenzen, innerhalb dessen das Flüssigkeitsniveau bei meinen Versuchen überhaupt zu liegen kam) eingeführte Unsicherheit kann die relativen Werte kaum beeinflussen, und bei den mittleren untersuchten Konzentrationen, für die die Zunahme der Kapillarkonstante im Vergleich zu der des reinen Wassers

etwa 1 Proc. betrug, würde dies auch die absoluten Werte nur mit dem minimalen Fehler von 3 Tausendstel Proc. des Gesamtwertes der Konstante behaften.

Der Korrektionsfaktor schliesslich, von dem oben ausführlich die Rede war, konnte zwar auf meine ersten Versuche einen erheblichen Einfluss ausüben, da dort das Verhältnis der Querschnitte $\frac{q}{Q}$ über ein Prozent betrug und sehr unsicher bekannt war; für meine entgültigen Versuche konstruierte ich deswegen einen neuen Apparat, bei dem $\frac{q}{Q}$ nur 0,00366 betrug, also die Resultate erheblich weniger beeinflusste; im Uebrigen war dieses Verhältnis sehr genau bekannt durch Messung des Querschnittes des engen Gefässarmes unter dem Mikroskop und desjenigen des weiteren Armes durch Quecksilberwägungen, so dass ich wohl annehmen kann, dass von dieser Seite her keine weiteren Fehler in die Resultate gekommen sind.

Die eben erwähnten Kontrolversuche wurden anfänglich durch den Rührer aus Nickelblech etwas beeinflusst, der sich jedenfalls mit einer löslichen Oxydschicht überzogen haben muss; ich ersetzte diesen deshalb durch einen Rührer aus Glas und fand dann regelmässig so gute Resultate wie die oben angegebenen. Um völlig einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, verwarf ich deshalb alle bisherigen Versuchsreihen und begann einen neuen Satz von Versuchen, den ich weiterhin ausschliesslich mitteile.

Noch einen Umstand will ich erwähnen: Bei den Kontrollversuchen fügte ich einmal frisch einem verschlossenen Gefäss entnommenes Wasser zu Wasser, das etwa 20 Stunden an der Luft gestanden hatte und erhielt dabei minimale Erhöhungen der Steighöhen. Ich sah hierin ein Mittel, um die Konstante des luftfreien Wassers mit der des mit Luft gesättigten zu vergleichen, und unternahm daher in dieser Richtung einige Versuche, die ich jedoch, als noch nicht abschlossen, an dieser Stelle nicht mitteilen will.

Um noch weiteres Material zur Prüfung meiner Methode zu geben, will ich im Folgenden von einer beliebig herausgegriffenen Reihe ($NaNO_3$) sämtliche Versuchsdaten und das gesamte Schema, nach dem ich aus diesen die Resultate berechnete, wiedergeben.

Die Bedeutung der Bezeichnungen ist entweder im Vorhergehenden schon gegeben oder als die sonst übliche ohne weiteres klar; m bezeichnet die Anzahl Grammmoleküle im Liter Wasser bei 18°:

Mittl. Versuchst. 13,9°,
Spez. Gew. der Ausgangslösung, $s_0 = 1{,}2604$
(bei 13,9°, bez. auf Wasser von 4°),
Konz. der Ausgangsl., $m_0 = 4{,}952$,
Gewicht der anfänglichen Wassermenge im Gefäss = 55,66 g,
ihr Volumen = 55,70 ccm;

R_1 und R_2 sind die Reduktionsfaktoren für Lösung und Quecksilber.

1.6	5.5	17.8	41.7	75.1 (g) Δ Hg
0.24	0.81	2.71	6.16	10.72 (g) $\Delta NaNO_3$ – Lös.
3802	9085	4330	7896	0302 log —
— 1005	1005	1005	1005	1005 log s_0
2797	8080	3325	6891	9297
0,19	0.64	2.15	4.89	8.51 Δv
55.89	56.34	57.85	60.59	64.21 Σv
2797	8080	3325	6891	9297 log Δv
6948	6948	6948	6948	6948 log m_0
7478	7508	7623	7824	8076
2272	7528	2650	6015	8169 log m
0.017	0.057	0.184	0.399	0.656 m
575	573	570	566	562 10^4 $\frac{s-1}{m}$
7597	7582	7559	7528	7497
9869	5110	6209	3543	5666

0.097	0.324	1.049	2.261	3.686	$100 \frac{\Delta s}{s}$
1.00028	1.00255	1.00980	1.02192	1.03617	s
55.90	56.47	58.37	61.82	66.38	Σ p
74741	75182	76619	79113	82204	log Σ p
— 00012	00111	00423	00942	01543	log s
74729	75071	76196	78171	80661	
55.28	56.33	57.80	60.49	64.06	Σ V
0.18	0.63	2.10	4.79	8.36	Δ V
2553—1	7993	3222	6803	9222	log —
7051—1	7051	7051	7051	7051	log k_1
9604—2	5044	0273	3854	6273	log Δh_s (mm)
0.091	0.320	1.065	2.429	4.239	Δh_s
2041	7404	2504	6201	8756	log Δ Hg
5716—2	5716	5716	5716	5716	log k_2
7757—2	3120	8220	1917	4472	log Δ Hg
0.060	0.205	0.664	1.555	2.800	Δh_{Hg} (mm)
—0.031	—0.115	—0.401	—0.874	—1.439	$\Sigma \Delta h$
4914	0607	6031	9415	1581	log —
2381—2	2381	2381	2381	2381	log $\frac{1}{h}$
7295	2988	8412	1796	3962	
—0.054	—0.199	—0.694	—1.512	—2.490	$100 \frac{\Sigma \Delta h}{h}$
0.043	0.125	0.355	0.749	1.196	$100 \left(\frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta h}{h} \right)$
0.043	0.124	0.348	0.714	1.103	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$
6335	0934	5416	8537	0425	log —
—2272	7528	2650	6015	8169	log m
4063	3406	2766	2522	2256	
2.55	2.19	1.89	1.79	1.68	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$

Historische Übersicht über frühere Arbeiten.

Wenn ich den Überblick über die Arbeiten meiner Vorgänger erst an dieser Stelle gebe, so geschieht dies, um daran direkt meine Resultate anzuknüpfen und dieselben mit denen anderer zu vergleichen.

Da es sich hier nur um Arbeiten über Salzlösungen handelt, will ich erst mit den Untersuchungen Frankenheims[1]) beginnen. Dieser studiert sowohl an Adhäsionsplatten, als auch — in der Erkenntnis, dass diese Methode grössere Genauigkeit zulässt — an Kapillarröhren eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten, darunter auch Salzlösungen, und ordnet die untersuchten Substanzen in eine Reihe, an deren Spitze Wasser steht, als der Körper, dem die grösste „Synaphie“ zukommt (um Frankenheims Ausdruck zu gebrauchen). Hierauf folgen in mehr oder minder stetiger Reihe die einzelnen Salzlösungen, von denen dann sämtliche übrigen Substanzen durch eine weite Kluft geschieden sind.

Interessant ist wohl ein Zusammenhang, den Frankenheim zwischen dem Molekularvolumen und der Kapilaritätskonstante zu vermuten scheint. Wenn ich nämlich den Satz: „Dem grösseren Mischungsgewichte scheint, wenn es von dem Einflusse des spezifischen Gewichtes befreit ist, die kleinere Kohäsion zu entsprechen“ so deute, dass dem grösseren Molekularvolumen die kleinere Kapillaritätskonstante entsprechen soll, so würde dies eine Gesetzmässigkeit ausdrücken, die erst in neuester Zeit wieder ausgesprochen worden ist.

Ferner vermutet F. einen Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Kohäsion, die z. T. in umgekehrter Reihenfolge variieren.

Was den Zusammenhang zwischen elektrischen Eigenschaften und Kapillarität anbelangt, auf dessen Möglichkeit F. gleichfalls hinweist, so hat in neuerer Zeit z. B. Traube[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass im Allgemeinen ein Körper

---

[1]) Frankenheim, Pogg. Ann. 37 (1836) 409.

[2]) Traube, Lieb. Ann. 265, 266 (189) p. 43.

in wässriger Lösung die Steighöhe des Wassers um so mehr herabdrückt, je schlechter dieselbe Lösung die Elektrizität leitet. Auch der Zusammenhang von elektrolytischer Dissociation und kapillaren Eigenschaften, von dem später die Rede sein soll, gehört in dieselbe Kategorie.

Durch die Beobachtungen Frankenheims, sowie durch die späteren Untersuchungen Hagens[1]), ebenso auch durch die interessanten, aber nicht einwandsfreien Versuche Simons[2]), die die Richtigkeit des Furinschen Gesetzes, wenigstens für enge Röhren, in Frage stellten, waren jedoch auch die grossen Schwierigkeiten zu Tage getreten, die die Beobachtung der Steighöhen bietet, sodass es eine Zeit lang zweifelhaft erscheinen konnte, ob diese Methode überhaupt zuverlässige Resultate liefert. Deshalb war es gut, dass Buliginsky[3]) nachwies, dass bei genügenden Vorsichtsmassregeln, was die Reinigung der Röhren anbelangt, selbst mit ziemlich engen Kapillaren genügend konstante Werte zu erzielen seien. Derselbe Beobachter hat es sich auch angelegen sein lassen, den Meniskus immer an dieselbe Stelle der Röhre zu bringen, was Spätere meistens vernachlässigt haben und hat daher für die beiden untersuchten Salze: Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid, Werte gefunden, die an Genauigkeit hinter denen Quinckes und selbst Volkmanns nicht zurückzustehen scheinen.

Er war auch meines Wissens der erste, der zur Darstellung der Abhängigkeit von Kohäsion und Konzentration eine lineare Formel vorgeschlagen hat.

Manche Beobachter aus derselben Zeit haben den bedauerlichen Fehler begangen, bei den Kapillarkonstanten wässriger Lösungen die Variationen der Dichte als unerheblich nicht in Betracht zu ziehen, während dieselben doch in Wirklichkeit bedeutender sind, als die Variationen der Steighöhe, beide relativ genommen. Sie finden auf diese Weise im Allgemeinen eine

---

[1]) Hagen, Pogg. Ann. 67, p. 24.

[2]) Simon, Ann. de Chim. et de Phys. 3° série, 32, p. 5. (1851)

[3]) Buliginsky, Pogg. Ann. 134, p. 440 (1868).

Verminderung mit zunehmender Konzentration, wo doch bekanntlich die Kapillarkonstante gerade zunimmt. Dieser Irrtum ist, wie gesagt, bedauerlich; doch thut man meines Erachtens nicht recht, wenn man im Unwillen hierüber soweit geht, dass man das, was diese Arbeiten an Positivem liefern, darüber in Vergessenheit kommen lässt. Und so scheint man mit den verdienstvollen Arbeiten Valsons[1]) verfahren zu sein, dessen Namen ich zwar vielfach zitiert finde, doch nur mit dem Bemerken, dass seine Resultate nicht zu verwerten seien, eben aus dem oben angeführten Grunde.

Nun, erstens einmal enthält seine Arbeit alle Daten, die aus den Steighöhenveränderungen die Kapillarkonstante berechnen lassen. Und dann behalten doch die von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten ihre volle Geltung; nur wird man durchgehends für das Wort „Kapillarkonstante“ einsetzen müssen „spezifische Kohäsion“. Das von Valson durch zahlreiche, sehr sorgfältige Messungen an 46 Salzen erwiesene empirische Gesetz der „Kapillarmodule“ ist doch sicherlich interessant genug, um zu einer weiteren Prüfung aufzufordern.

Valson bedient sich des Begriffes der Normallösung ganz in demselben Sinne, in dem ihn die moderne Wissenschaft anwendet und spricht den Satz aus, dass in Normallösungen verschiedener Salze den beiden Komponenten, Metall und Säurerest, je ein Modul zukommt, der Art, dass ihre Veränderung der spez. Kohäsion gegenüber der des Wassers die Summe beider Module ist. In der That zeigen die Resultate des Verfassers, dass die molekulare Kohäsionsveränderung verschiedener Salze derselben Säure einerseits, und andererseits diejenigen, die dasselbe Kation und ein variierendes Anion haben (um moderne Ausdrücke zu gebrauchen), unter einander konstante Differenzen haben.

Im übrigen findet Valson für den Gang der Veränderung der spez. Kohäsion mit veränderlicher Konzentration dasselbe Gesetz, das von späteren Beobachtern angegeben worden ist:

---

[1]) Valson, Ann. Ch. et Phys. IV. 20, p. 361 (1870).

dieselbe wird durch Kurven dargestellt, die ihre Konkavität der Achse der Konzentrationen zuwenden und in der Nähe des Nullpunktes als gerade Linien zu betrachten sind.

Er ist ferner der erste, der auf das eigentümliche Verhalten des Chlorlithiums und des Chlorammoniums, die Kapillarhöhe des Wassers zu erhöhen, hinweist; er erinnert hierbei an das analoge Verhalten der Lösungen in Betreff des Brechungsvermögens, das nach den Untersuchungen Fouqué's für alle von ihm untersuchten Lösungen kleiner ist als das des reinen Wassers, während Chlorlithium eine Ausnahme macht. Eine ähnliche Ausnahmestellung ist durch Seguin für Chlorammonium erwiesen worden. Wenn man wie Valson dies thut, bedenkt, dass wohl bei beiden Grössen die freie Energie der Moleküle im Spiel ist, so muss man diesen Vergleich berechtigt finden. Uebrigens ist weiter oben erwähnt worden, dass schon Frankenheim die Grösse n^2-1 zum Vergleich heranzieht.

Was das additive Verhalten in Bezug auf die spezifische Kohäsion anbelangt, so weist der Verfasser auf die ähnlichen Verhältnisse der Thermochemie hin.

Ich will an dieser Stelle bemerken, dass in neuester Zeit Röntgen und Schneider in einer weiter unten zu besprechenden Arbeit, in der sie die kapillaren Eigenschaften einer grösseren Anzahl von Lösungen mit ihrer Kompressibilität vergleichen, für letztere Eigenschaft ein ähnliches Gesetz aufstellen, wie das von Valson für die spez. Kohäsion aufgefundene. Ferner sei darauf hingewiesen, dass wenn die spez. Kohäsion wirklich zu den additiven Eigenschaften des Moleküls gehört, man die wirkliche Kohäsion nach den Untersuchungen Traubes und anderer unter die „colligativen" Eigenschaften rechnen muss.

Von grosser Bedeutung sind, um zu der historischen Aufzählung zurückzukehren, die Arbeiten Quinckes[1]) auf dem Gebiete der Kapillarität und auch speziell, was die Untersuchungen der Salzlösungen anbelangt. Wenn ich es auch

[1]) Bes. Quincke, Pogg. Ann. 160, (1877) p. 337.

bedauern möchte, dass dieser Forscher die eben besprochene Arbeit mit in meinen Augen durchaus unverdienter Geringschätzung behandelt hat, so war es doch auf der anderen Seite dankenswert, die Begriffe in diesem Zweige der Wissenschaft zu klären und die spezifische Kohäsion streng von der wirklichen Kohäsion zu scheiden. Bekannt ist die Mannigfaltigkeit der zum Teil äusserst sinnreichen Methoden — besonders die der Luftblasen, die parallel mit der Steighöhenmethode angewandt wird — die Quincke angiebt, teils zur Messung der Kohäsion, teils zu der Feststellung eines angeblichen Randwinkels bei benetzenden Flüssigkeiten. In seiner umfangreichen Arbeit über Salzlösungen giebt Quincke zum ersten Male ein ausgedehntes Material von Messungen, das diejenigen Konstanten enthält, mit denen die heutige Wissenschaft arbeitet. Die Messungen sind mit grosser Sorgfalt ausgeführt und wenn die Resultate hier und da nicht befriedigend sind, so liegt dies wohl zum Teil an der mangelhaften Qualität der z. Z. zu Gebote stehenden Substanzen. Im Übrigen ist die Unsicherheit der Resultate nicht viel grösser als bei späteren Beobachtern und liegt zweifellos an der Methode selbst.

Wie die Zusammenstellung, die ich weiter unten gebe, beweisen wird, stimmen überhaupt die Ergebnisse der einzelnen Beobachter unter einander noch leidlich überein, viel weniger aber, wenn man die Ergebnisse des einen Verfassers mit denen des anderen vergleicht. Nach meiner Ansicht liegt dies an folgenden Umständen: Erstens ist die Messung von Steighöhen mittels des Kathetometers, wie sie meistens vorgenommen wird, — erwähnt sei, dass Quincke bei seinen Untersuchungen von Salzlösungen sich von dieser Fehlerquelle frei macht, ähnlich wie vor ihm Valson, — äusserst schwierig: die Fehler sind der Höhe proportional; deswegen sind kleine Differenzen, wie die zwischen Wasser und Lösung, mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Ferner wird meistens nicht Sorge getragen, dass der Meniskus an eine und dieselbe Stelle der Röhre kommt,

wenngleich Quincke und Volkmann sich bemühen, dies zu erreichen; auch diese Fehler sind der Gesamthöhe proportional und kommen bei der Differenz sehr stark in Betracht. Auch ist die Genauigkeit, mit der sich überhaupt Messung von Röhrendurchmessern ausführen lassen, recht fragwürdig. Ausserdem sind die Röhren meistens nicht kreiscylindrisch, sondern besitzen einen elliptischen Querschnitt. In solchen Röhren aber ist die Steighöhe verschieden von derjenigen in kreisförmigen Röhren von gleichem Querschnitt. Ich möchte deshalb dazu raten — auch wenn keine Differenzmethode in Anwendung kommt, wie ich sie vorschlage, — die Konstante nicht nach der elementaren Theorie zu berechnen, die einen kreisförmigen Querschnitt voraussetzt, ebenso wenig nach Rother's Methode zu verfahren, der die Formel für elliptische Querschnitte angiebt, ein Verfahren, das übrigens schon weit früher von Desains[2]) bei der Untersuchung des Wassers eingeschlagen worden ist, sondern durch Vorversuche die Steighöhe für Wasser zu bestimmen und sich auf relative Messungen zu beschränken. Die Konstante des Wassers ist so sicher bekannt, dass ein solches Verfahren den besten Erfolg verspricht.

Was in letzter Linie noch die Schwierigkeit der Benetzung betrifft, die gleichfalls häufig die Resultate bei Steighöhenmessungen unsicher machen dürften, so waren Quincke's Bemühungen, einen Randwinkel nachzuweisen und einen solchen zu messen, ja recht dankenswert, da frühere Beobachter wohl etwas zu leichtsinnig diesen Winkel gleich Null gesetzt haben. Die Methode aber, die er hierbei benutzt, und die der Methode der Krystallwinkelmessungen mit Hülfe des

---

[1]) Rother, Wied. Ann. 21 (1884) p. 576 ff.

[2]) Desains, Ann. de Chimie et de Physique, 3e série, t. 51, (1857).

Goniometers nachgebildet ist, ist durchaus nicht einwandsfrei; dieselbe setzt ein auf einer Seite von der Kante liegendes endliches ebenes Flächenelement voraus, da nur ein solches eine wahrnehmbare Lichtmenge reflektieren kann. Seither ist übrigens durch Sentis [1]) eine einwurfsfreie Methode angegeben worden, mit deren Hülfe festgestellt worden ist, dass an sorgfältig gereinigtem feuchtem Glase Wasser und Lösungen keinen Randwinkel bilden, während trockenes Glas durch keinerlei Reinigungsmittel die Fähigkeit erhält, sich mit einer Flüssigkeitsschicht zu überziehen; nur die Splitter einer Glaskugel von der Dicke der Seifenblasen haben unmittelbar nach dem Ausblasen diese Eigenschaft, die sich aber sehr bald an der Luft verliert.

Deswegen ist einerseits das Verfahren Quincke's zu billigen, nur frisch ausgezogene Röhren zu verwenden. Andrerseits muss man ihm Unrecht geben, wenn er sich befleissigt, die Röhren sofort zu benutzen und wieder Volkmann beipflichten, der empfiehlt, die Röhren erst längere Zeit unter Wasser zu lassen.

Zu denselben Vorsichtsmassregeln, die Sentis' Untersuchungen lehren, haben mich meine persönlichen Erfahrungen geführt. Meine Kapillaren erreichten das Maximum ihrer Brauchbarkeit meistens erst ein bis zwei Tage nach ihrer Herstellung, weswegen ich bei meinen entgültigen Versuchen, die ich hier allein veröffentliche, dieselben nie sofort nach ihrer Herstellung in Gebrauch nahm.

Ein Irrtum, der wohl für die Genauigkeit von Quincke's Resultate nachteilig gewesen sein dürfte, ist sein Bestreben, möglichst enge Kapillaren zu verwenden. In solchen ist, wie auch Volkmann betont und was schon früher Valson hervorgehoben hat, die Benetzung (und somit konstante Resultate) erheblich schwerer zu erreichen. Ich persönlich habe

[1]) Sentis, These inaugurale. — Paris — Grenoble (1897) (Sur la tension superficielle de l' eau et des sol. salines.)

wenigstens das eine beobachtet, dass der Meniskus in einigermassen engen Röhren nur ein bis zwei Minuten auf konstanter Höhe bleibt, um dann erheblich, d. h. bis zu etwa 0,1 mm, zu sinken. Die anfängliche Benetzung verliert sich also bei engen Röhren, bevor die Viskosität, die in solchen besonders störend wirken kann, es bei konzentrierteren Lösungen zu einem Gleichgewichtszustande hat kommen lassen. Siehe übrigens die oben citierte Arbeit Simon's, deren Resultate Monti[1]) richtig stellt.

Nach dieser Abschweifung will ich nun wieder zu Quincke's Thätigkeit auf dem hier zu besprechenden Gebiete zurückkehren.

Was Buliginsky an dem beschränkten Material von zwei Salzen beobachtet und was Valson an 46 Salzen für die spezifische Kohäsion gefunden hat, — den annähernd linearen Verlauf —, hat Quincke bei seinem Untersuchungsmaterial auch für die wirkliche Kohäsion angegeben. Nur finde ich bei ihm keine Bemerkung über die zunehmende Konkavität der Kurven nach der X-Achse zu, die Valson nicht entgangen war. Quincke hat auch wie dieser Lösungen von gleichem Aequivalentgehalt verglichen und die allerdings nur in erster Annäherung bestehende Gesetzmässigkeit gewisser Chloride beobachtet, dass nämlich äquivalente Mengen derselben die Kapillarkonstante um gleiche Beträge erhöhen. Auch hat er das Gesetz ausgesprochen, dass dem kleineren Aequivalentgewicht die grössere Kapillarkonstante (bei gleichem Prozentgehalt) zukommen, ein Gesetz, das spätere Untersuchungen nur mit gewissen Einschränkungen bestätigt haben, und das übrigens in dem eben erwähnten Gesetze mit enthalten ist. Aehnliche Verhältnisse sind von ihm an alkoholischen Salzlösungen beobachtet worden.

Volkmann[2]) hat die Resultate Quincke's im Grossen und Ganzen bestätigt, wenn sich auch von der Überein-

---

[1]) Monti, Nuov. Cimi IV. 5. 1897, p. 25.

[2]) Volkmann, Wied. Ann. 17, 1882, p. 353.

stimmung der Ergebnisse beider Forscher dasselbe sagen lässt was ich oben im Allgemeinen ausgesprochen habe. Im Durchschnitt sind seine Werte grösser als die von Quincke an Kapillaren gefundenen, dagegen kleiner als dessen an Luftblasen beobachteten Werte. (Die i. Ü. wegen unrichtiger Korrektion wenig Vertrauen verdienen.) Dieser Umstand hat wohl in der mangelnden Benetzbarkeit der von Quincke verwandten Kapillaren seinen Grund. Volkmann befindet sich abgesehen von der Frage des Randwinkels auch noch im Gegensatz zu Quincke, wenn dieser gewisse zeitliche Veränderungen seiner Luftblasen mit elastischer Nachwirkung bezeichnet. V. sucht auf den Grund vielmehr in der Viskosität der Flüssigkeiten.

Einen weiteren Punkt will ich erwähnen, in dem die Meinungen beider Gelehrten aus einandergehen: Während nach Quincke schon sehr kleine Beimengungen fremder Substanzen die Kapillarkonstante erheblich verkleinern, ist nach Volkmann die Beimengung selbst durch die Färbung wahrnehmbarer Salz-Mengen in Kapillarrohr nicht nachzuweisen; ein unverhältnismässig starkes Herunterdrücken der Kapillarhöhe ist nur bei nicht mischbaren Flüssigkeiten zu beobachten, von denen, was schon Quincke festgestellt hat, diejenige mit kleinerer Cohäsion an die Oberfläche geht. In wie weit die Volkmann'sche Beobachtung für meine Untersuchungen von Wichtigkeit war, habe ich weiter oben besprochen.

Volkmann bestätigt Quincke's Regel hinsichtlich der Äquivalentgewichte für den Fall, dass man nur Gruppen von Salzen analoger Zusammensetzung betrachtet und betont den nach der X-Achse konkaven Verlauf der Kohäsionskurven, was nach ihm allerdings nur für die Salze mit kleiner Kohäsion gilt, während bei anderen eine schwache Konvexität zu beobachten ist. Nach meiner Meinung dürfte Letzteres nicht Stich halten. Der Gang der Differenzenquotienten ist selbst bei Volkmann so unregelmässig, dass nach seinen Be-

obachtungen die Form der Kurven für die wirkliche Kohäsion noch nicht genügend festliegen.

Ein ähnlich unsicheres Verlaufen der Differenzenquotienten ist bei den Beobachtungen Rothers [2]) zu bemerken, obwohl unzweifelhaft bei ihm dieses Oscillieren geringer ist. Doch hat er nur die Chloride und Sulfate von Natrium und Barium untersucht und im Uebrigen sich der Untersuchung von Salzlösungsgemischen zugewandt. Bei dieser Gelegenheit bestätigt er die Zulässigkeit der Mischungsformel für die Bestimmung von Capillarkonstanten.

Zwei Beobachter, Quincke und Volkmann, haben uns bisher ein ausgedehntes Material von Beobachtungen der wirklichen Kohäsion an Salzlösungen geliefert. Zu ihnen gesellt sich ein Dritter, Sentis [1]), der in einer umfangreichen Arbeit eine von ihm erdachte überaus sinnreiche Methode auf eine grosse Anzahl von Salzlösungen anwendet, nachdem er viele Jahre lang unablässig an der Vervollkomnung dieser Methode thätig gewesen ist. Er nennt dieselbe die Methode der virtuellen Kapillarröhren, da das Prinzip dieses Verfahrens, für dessen Beschreibung ich auf obengenannte Arbeit, sowie auf eine Reihe von kleineren Mitteilungen verweise, auf die Betrachtung von Kapillarröhren ohne Wand, die also nur als möglich gedacht werden können, hinauskommt.

Die Vorzüglichkeit der Methode zeigt sich allerdings leider nur bei den Messungen an Wasser (vergl. die ausgezeichnete Uebereinstimmung seiner Messungen der Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur mit den Messungen Wolf's); bei seinen Untersuchungen von Salzlösungen hingegen machen sich störende Einflüsse geltend, die er zwar in den meisten Fällen eliminiert zu haben glaubt, die aber wohl doch die Resultate beeinträchtigen. Dazu kommt der Umstand, dass die Dichte der

---

[2]) Rother, Dissertation, Breslau 1883; Wied. Ann. 21 (p.576), 1885.
[1]) Sentis, l. c. — Siehe auch Journ. de Phys. II, 6 (1887), p. 571; III, 6 (1897) p. 183.

Lösungen nach einem Verfahren bestimmt wird, das äusserste Genauigkeit nicht zulässt, so dass seine Ergebnisse unter einander dieselben Inkonsequenzen zeigen, wie die Qnincke's und Volkmann's und ich ihnen deswegen auch kein höheres Gewicht beilegen kann.

Interessant sind hingegen gewisse empirische Gesetzmässigkeiten, die Sentis ausspricht. Zunächst finde ich rationell sein Verfahren, nach dem Vorgange Raoults die Konzentration nicht nach dem Molekülgehalt in einem und demselben Volumem Wasser anzugeben, sondern dieselbe als die Zahl n der Moleküle Salz, die in 100 — n Molekülen Wasser vorhanden sind, zu definieren. Von diesem Begriffe ausgehend, fasst er das Resultat seiner Messungen in folgendem Satze zusammen: „Die Substitution von n Salzmolekülen für n Wassermoleküle erhöht die Kapillarkonstante um Beträge, die der Zahl n proportional sind." Für schwache Konzentrationen ist dieser Satz mit denen früherer Beobachter gleichbedeutend, da für diese beide Konzentrationsbezeichnungen sehr angenähert proportional sind. Ich habe deshalb bei meinen Resultaten auch die üblichere Definition beibehalten, obwohl die andere i. A. unzweifelhaft zu einfacheren Verhältnissen führt. Wenn man nämlich die Richtigkeit des Sentis'schen Satzes, wenigstens für mittlere Konzentrationen, annimmt (und gewisse theoretische Betrachtungen, die sich wohl jedem aufdrängen müssen und denen z. B. G. Jäger[1]) Ausdruck gegeben hat, lassen ihn einleuchtend erscheinen), so findet man leicht, dass bei der Umrechnung aus der einen Konzentrationsbezeichnung in die andere aus einer geraden Linie eine gleichseitige Hyperbel wird, die nach der Achse der Konzentrationen zu konkav ist, den Nullpunkt trifft und in dessen Nähe der Geraden sehr nahe kommt. Hiermit wäre z. T. der Verlauf der Volkmann'schen Kurven für wirkliche und vor allem für spezifische Kohäsion erklärt. Zum

[1]) G. Jäger, Wien. Akad. 100 $_2$A, p. 493, 1891.

anderen Teil dürfte er so gedeutet werden, dass bei höheren Konzentrationen, wo die Salzmoleküle der Lösung nicht mehr mit denen eines idealen Gases verglichen werden können, auch die Sentis'sche Regel ihre Gültigkeit verliert, dass dann die Salzmoleküle nicht bloss auf die umliegenden Wassermolekeln, sondern auch untereinander Wirkungen ausüben, dass so ein Teil ihrer Gesamtenergie verbraucht und daher ihr Einfluss auf die Wassermoleküle geringer wird. Auch dieser Umstand würde dann die Kurven der Abscissenachse nähern.

Doch nach dieser Exkursion will ich wieder zu der Sentis'schen Arbeit zurückkehren und noch ein von diesem aufgestelltes empirisches Gesetz besprechen.

Wenn man ein Linienelement der Flüssigkeitsoberfläche auffasst, so kann man die Oberflächenspannung als einen der Länge des Elementes proportionalen sich nach beiden Richtungen äussernden transversalen Zug auffassen.

Nun habe man das eine Mal Wasser, das andere Mal eine Salzlösung, bei der von je 100 Wassermolekülen die Anzahl n durch Salzmoleküle ersetzt worden ist.

Um Linienelemente zu betrachten, an denen dieselbe Anzahl Moleküle liegen, darf ich, da der erwähnte Ersatz durch Salzmoleküle im Allgemeinen mit einer Volumenvermehrung verbunden ist, nicht gleiche Längen nehmen.

Es sei:

u das Volumen von 100 Molekeln Wasser,

v das Volumen der Mischung von $100 - n$ Wasser- und n Salzmolekeln,

P das Molekulargewicht des Salzes,

e u. d die Dichten von Wasser und Lösung.

Es ist dann:

$$u = \frac{1800}{e} \qquad v = \frac{(100 - n)\,18 + n\,P}{d}$$

also

$$\frac{v}{u} = \frac{1800 + n\,(P - 18)}{1800}\,\frac{e}{d}\,.$$

Ich muss daher, um äquivalente Linienelemente zu haben, im Falle des Wassers die Einheit, in dem der Lösung hingegen die Länge $\frac{v}{u}$ nehmen.

Wenn ich die Kapillarkonstante des Wassers mit F, die der Lösung mit f bezeichne, findet Sentis folgendes empirische Gesetz:

$$F \sqrt{\frac{v}{u}} = \frac{100 - n}{100} f + \Phi ,$$

wo Φ proportional n ist.

Dieses Gesetz sagt aus, dass an zwei Linienelementen bezw. an der Wasser- und an der Lösungsoberfläche, die eine gleich grosse Anzahl Moleküle treffen, der kapillare Zug derselbe ist.

Dieses Gesetz wird durch Sentis' Resultate mit grosser Annäherung für mässig verdünnte Lösungen erwiesen, es sind die Grössen $\frac{\Phi}{n}$ dieselben für die Salze bestimmter Gruppen, und zwar ist im Allgemeinen $\frac{\Phi}{n}$ gleich soviel mal 0,83 Dynen pro cm, als das Salz Radikale enthält.

Ich würde vorschlagen, dieses Gesetz in folgender Weise zu verallgemeinern:

Man vergleiche zwei Salzlösungen, deren Formel dieselbe Anzahl Radikale enthält, bei denen also auch $\frac{\Phi}{n}$ gleich ist.

Wenn die Molekülzahl n in beiden Fällen dieselbe ist, so ist die rechte Seite der Gleichung konstant, und ich erhalte:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\sqrt[3]{v_2}}{\sqrt[3]{v_1}} ,$$

d. h. die Kapillarkonstanten gleichmoleküliger Lösungen verhalten sich umgekehrt wie die dritten Wurzeln der Grössen v, die ich mit „Molekularvolumen der Lösung“ bezeichnen möchte (Röntgen und Schneider führen in ähnlicher Weise bei ihren Untersuchungen über Kompressibilität der Flüssigkeiten das „relative Molekularvolumen einer Lösung“ ein).

Dieses Gesetz gilt mit demselben Grade der Annäherung wie das von Sentis aufgestellte und wird durch das Sentis'sche Beobachtungsmaterial indirekt bestätigt.

Ich komme jetzt auf eine interessante Arbeit zu sprechen, in der Röntgen und Schneider[1]) an denselben Salzlösungen zweierlei Eigenschaften, nämlich die Kompressibilität und die Kapillarkonstante untersuchen, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen diesen Grössen aufzufinden.

Die Kapillarkonstante wird nach der Steighöhenmethode gemessen, doch werden gewisse Vorsichtsmassregeln getroffen, die die Resultate besonders vertrauenswert erscheinen lassen: zunächst wird auf die Reinigung der Kapillare grosse Sorgfalt verwandt; ferner wird durch eine einfache Vorrichtung der Meniskus mit grosser Annäherung immer an dieselbe Stelle gebracht; die Bestimmungen werden unabhängig von der Messung der Röhrenweite ausgeführt, und es wird, wie ich es für allein empfehlenswert halte, statt dessen das Produkt aus Kapillarhöhe und Dichte für Wasser angegeben. Aus den relativen Werten, die die Verfasser geben, lassen sich die prozentischen oder absoluten Veränderungen unschwer berechnen. Ferner ist hervorzuheben, dass zur Messung nicht das Kathetometer verwandt wird. Die angewandte Kapillarröhre ist zwar von recht engem Kaliber, doch scheint die Benetzbarkeit dank der Vorkehrungen, die die Sauberkeit garantieren, wenig zu wünschen übrig gelassen zu haben.

Nur in einem Punkte bin ich mit den Verfassern nicht derselben Meinung: dieselben bestimmen die Höhe des Meniskusses als das arithmetische Mittel zweier Einstellungen, von denen die eine von oben, die andere von unten her erfolgt

[1]) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 29, p. 165 (1886).

und die im Uebrigen nicht bedeutend von einander abweichen. Nun, nach meiner Meinung ist man nur bei einer Einstellung von oben her versichert, dass die innere Röhrenwand mit einer Flüssigkeitsschicht überzogen und man infolge dessen den Randwinkel gleich Null setzen kann; die Einstellung von unten her kann im besten Falle wenig abweichende Werte liefern, doch darf man ihr keine theoretische Bedeutung zuschreiben.

Was die Resultats anbelangt, so habe ich schon bei Gelegenheit der Valsonschen Arbeit bemerkt, dass die Kompressibilität eine additive Funktion des Moleküls zu sein scheint.

Was den Zusammenhang der beiden physikalischen Konstanten anbelangt, so erweisen sämtliche Versuche, dass den Lösungen mit kleinerer Kapillarkonstante ein grösserer Wert für die Grösse zukommt, die Röntgen und Schneider als „molekulare Kompressibilität" einführen, und umgekehrt.

Erst nachträglich konstatieren die Verfasser, dass Van der Waals[1]) schon früher einen Zusammenhang zwischen den beiden Grössen theoretisch gefunden habe, nach dem das Produkt aus der Quadratwurzel der molekularen Kompressibilität und der Kapillarkonstante für alle Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur konstant wäre. Da dieses Gesetz zu spät zu ihrer Kenntnis kommt, können sie den quantitativen Zusammenhang der beiden Konstanten nicht mehr prüfen.

Im Übrigen sind in neuerer Zeit zahlreiche andere Gesetzmässigkeiten gefunden worden.

So hat z. B. Goldstein[2]) für die prozentische Erniedrigung der Steighöhen in Lösungen ein Gesetz angegeben, das dem Raoultschen Gesetze für die Erniedrigung des Schmelzpunktes und dem für die Erhöhung des Siedepunktes analog gebildet ist und folgende Gestalt hat:

$$\frac{H - h}{H \cdot M} = C$$

worin H und h bezw. die Steighöhen für Wasser und Lösung sind und M das Molekulargewicht des gelösten Körpers be-

[1]) Van der Waals, „Over de kontinuiteit van den gas-en vloeistoftoestand," p. 99.

[2]) Goldstein, Zeitschr. f. phys. Ch. 5, (1890) p. 233.

deuten. Die linke Seite ist noch mit dem für den Dissociationsgrad charakterischen Faktor i zu multiplizieren.

C hat für jede Konzentration (d. h. Prozentgehalt) einen für dasselbe Lösungsmittel konstanten Wert.

Goldstein weist die annähernde Richtigkeit dieses Gesetzes an einer Reihe von Chloridlösungen einer und derselben Konzentration nach.

Dieses Gesetz ist nur ein spezieller Fall eines von Traube[1]) für die Steighöhenveränderungen von Lösungen gewisser Kohlenstoffverbindungen aufgestellten Gesetzes, das aber ebensowenig wie das Goldstein'sche allgemeine Gültigkeit haben kann, da ja selbst unter den Chloriden Ammonium- und Lithiumchlorid nach den Untersuchungen von Buliginsky, Valson, Quincke, Volkmann, Röntgen und Schneider, sowie nach meinen eigenen Versuchen, die spezifische Kohäsion des Wassers erhöhen.

Ebenso wenig scheint mir ein Gesetz, das Jäger[2]) als Ergebnis seiner Untersuchungen giebt, allgemeine Geltung zu haben. Jägers Arbeiten sind sowohl wegen seiner theoretischen Ableitungen, als wegen seiner Methode zur Messung von Kapillarkonstanten, deren Prinzip zuerst in der oben zitierten Arbeit Simon's gegeben ist, sehr interessant. Dieses Prinzip beruht auf der Bestimmung des Druckes, unter dem Luftblasen durch Kapillarröhren getrieben werden. Ich erwähnte schon, dass er für die lineare Zunahme der Oberflächenspannung mit der Konzentration eine theoretische Begründung giebt. Er geht aber noch weiter: Nach ihm ist die molekulare Zunahme der Oberflächenspannung, dividiert durch den Arrheniusschen Faktor i eine für jedes Lösungsmittel charakteristische und von dem gelösten Körper unabhängige Grösse.

Dieses Gesetz wäre im Grunde genommen wenig von dem verschieden, dem Quincke annähernde Giltigeit zuspricht und das vor ihm schon Valson ausgesprochen hat. Quincke

[1]) Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. p. 2313, 1884.

[2]) Jäger, Sitzungsb. d. Wiener Ak. 100, Abt. 2 A, p. 493, 1891.

spricht nämlich, wie oben erwähnt, den Satz aus, dass äquivalente Mengen der Chloride die Kapillarkonstante des Wassers um gleiche Beträge erhöhen, und dass dasselbe angenähert auch von den übrigen Salzen gilt. Trotzdem variiren innerhalb der Chloride und noch mehr, wenn man z. B. die Nitrate herbeizieht, die molekularen Zunahmen der Kohäsion mindestens vom einfachen zum doppelten. Dieses angebliche Gesetz hat daher nur den Wert, die Grössenordnung zu fixieren und in der Form, wie sie Jäger giebt, kann ich ihm auch keinen grösseren Wert zuerkennen, da der Dissoziationsgrad z. B. für die Chloride ungefähr derselbe ist und man daher durch Einführung dieser Grösse die Differenzen wenig ausgleicht. Uebrigens stellt z. B. Traube[1]) ein grösseres Beobachtungsmaterial zusammen, mit dem er die Richtigkeit des Quincke'schen Gesetzes erweisen will, das aber gerade die Differenzen deutlich zeigt.

Ich will im Vorbeigehen noch eine Arbeit von Klupathy[2]) erwähnen, wegen der eigenartigen Resultate, zu dem dieser Forscher kommt. Er untersucht eine Anzahl Salzlösungen nach einem von Magie[3]) angegebenen Verfahren, das auf einer optischen Messung des Krümmungsradiusses von Tropfen beruht, innerhalb eines luftleer gemachten Gefässes und kommt zu dem sonderbaren, mit den Erfahrungen Quinckes im schroffsten Widerspruch stehenden Resultat, dass die Kapillarkonstante mit der Zeit nicht ab-, sondern zunimmt und zwar, von einem viel kleineren Werte ausgehend, dem Werte für Wasser sehr nahe kommt. Ob, wie der Verfasser meint, dies mit einer zunehmenden Kondensation von Wasser an der Flüssigkeitsoberfläche zusammenhängt, ist meines Wissens seither nicht aufgeklärt worden; doch würde dies mit den Anschauungen Quinckes sich gut vereinen, da nach diesem Wasser als die Flüssigkeit mit geringer Oberflächenspannung an die Oberfläche geht.

---

[1]) Traube, Journ. f. pr. Ch. 139, p. 177, 1885.

[2]) Klupathy, Math. u. nat. Ber. aus Ungarn 5, (p. 10) 1887; Wied. Ann. Beibl. 12 (p. 750), 1888.

[3]) Magie, Wied. Ann. 25, (p. 421), 1886.

Im Allgemeinen hat man bisher für organische Substanzen viel mehr Gesetzmässigkeiten in Bezug auf die Kohäsion angeben können, als für anorganische, und speziell anorganische Salzlösungen. Dies ist durchaus nicht zu verwundern, da erstens einmal die durch organische Körper in Lösungen hervorgebrachte Veränderung — meistens Verringerung — der Oberflächenspannung bei gleicher Konzentration ungleich grösser, also leichter zu untersuchen ist, als für Lösungen anorganischer Salze und Säuren. Die Grösse der kapillaren Aktivität ist eben, im Grossen und Ganzen der elektrolytischen Aktivität reziprok. Andererseits weisen die Molekularformeln organischer Körper eine solche Fülle von periodischen Gesetzmässigkeiten auf, dass man bei ihrer Untersuchung viel leichter auf Beziehungen zwischen Kapillarität und chemischer Konstitution stossen konnte.

Aus Traube's[1]) Untersuchungen geht hervor, dass in Lösungen organischer Körper die molekularen Veränderungen der Oberflächenspannung mit abnehmender Konzentration zunehmen. Er nimmt an, dass dieselben einem Endwert zustreben, und schlägt deshalb für diese Veränderungen den Namen „Molekularkohäsion" vor als eine für den Körper charakteristische Konstante.

Nun hat aber seither Forch[2]) nachgewiesen, dass diese Zunahme mit immer kleiner werdender Konzentration sich immer weiter fortsetzt und von einem Endwerte keine Rede sein kann, dass sogar für die höheren Glieder der Fettsäurereihen die Zunahme schliesslich in eine Abnahme übergeht und dass das Maximum bei um so höheren Konzentrationen liegt, je grösser die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist. Forch hat im Uebrigen auch einige anorganiche Säuren und Salze in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen, und seine Resultate, soweit diese mässig verdünnte Salzlösungen betreffen, werde ich im Folgenden zugleich mit denen Volkmann's, Quincke's und Anderer mit zum Vergleich mit den

---

[1]) Traub, Lieb. Ann., l. c.

[2]) Forch, Wied. Ann. 68, p. 801, (1899).

meinigen heranziehen. Die Duclaux'sche Tropfenmethode, die er benutzt, scheint der Steighöhemethode an Genauigkeit eher überlegen zu sein und ist vor Allem äusserst handlich; freilich liefert sie nur relative Werte. Für organische Lösungen ist sie so genau, dass man den Tropfenzähler wohl mit Vorteil zur schnellen Bestimmung der Konzentration anwenden dürfte, wie dies Forch vorschlägt und wie es vor ihm schon Duclaux zur Bestimmung speziell des Alkoholgehaltes angegeben hat.

Traube nnd Forch machen auch daranf aufmerksam, das bei konzentrierter Lösungen organischer Körper die Kapillarkonstante wenig verschieden von der des ungelösten Körpers ist. Traube vermutet, dass für Lösungen anorganischer ähnliche Endwerte der Kohäsion existieren dürften.

Eine derartige Gesetzmässigkeit ist auch wirklich unterdessen von Kazankin[1]) entdeckt worden. Dieser wurde durch gewisse kinetisch-theoretische Betrachtungen, wie sie bei der Theorie gesättigter Lösungen von de Coppet[2]) angestellt worden sind, auf die Vermutung gebracht, dass in gesättigten Lösungen bei zunehmender Temperatur die durch die grössere Kouzentration bedingte Zunahme der Kapillarkonstanten durch die infolge des Steigens der Temperatur eintretende Abnahme kompensiert werden dürfte. Seine Untersuchungen von konzentrierten Salz- uud Säurelösungen in Kapillarröhren, die sich über grössere Temperaturintervalle ausdehnen, beweisen denn auch ein angenähertes Zutreffen dieses Gesetzes, d. h. eine angenäherte Konstanz der Kapillarkonstante gesättigter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zum Schluss will ich noch einige neuere Arbeiten über Salzlösungen erwähnen, und zwar vor allem die beiden einzigen Untersuchungen verdünnter Salzsösungen, die mir be-

---

[1]) Kazankin, Żurnal russkago fiziko-chimičeskago obščestva, 23, (1891), p. 468.

[2]) de Coppet, Ann. de Ch. et Phys., 5e série, VI, p. 279.

kannt sind. Dorsey [1]) benutzt die von Lord Rayleigh [2]), u. A. auch von Matthiessen [3]) angewandte Methode der kleinen Oberflächenwellen, zu deren Beobachtung er einen recht komplizirten, aber sinnreichen, und im Uebrigen von dem von Rayleigh benutzten im Prinzip nicht verchiedenen Apparat angiebt. Zu dieser Wahl bestimmt ihn der Umstand, dass bei dieser Methode die Veränderungen der Kapillarkonstanten gegen Luft nicht durch die Wirkungen zwischen Gefässwand und Flüssigkeit compliziert werden. Nun, nach meiner Meinung ist dieses Bedenken nicht gerechtfertigt, da ja bei benetzenden Flüssigkeiten die Gefässwand mit einer Oberflächenschicht versehen ist und also die Wirkung zwischen Gefäss und Flüssigkeit auf die Resultate keinen Einfluss haben kann. Nebenbei bemerkt scheint mir gerade der Umstand, dass wenigstens für Wasser die Messungen nach den verschiedensten Methoden, sowohl denen, bei welchen die Grenzkante von Flüssigkeitsoberfläche betrachtet wird, als auch bei denen, bei welchen die freie Oberfläche untersucht wird, doch übereinstimmende Resultate liefert, der überzeugendste Beweis dafür zu sein, dass der Randwinkel wirklich gleich Null zu setzen ist. Was Dorsey's Resultate anbelangt, so steht ihre Genauigkeit im Einklang mit der Leistungsfähigkeit der Methode, die nicht bessere Resultate zu liefern vermag als die gewöhnliche Steighöhenmethode und das Sentis'sche Verfahren. Daher weichen denn für kleinere Konzentrationen die Einzelwerte unter einander häufig um dieselben Beträge ab, wie der ganze Unterschied gegen Wasser ausmacht, und kann man aus den Beobachtungen, die von sehr verdünnten Lösungen bis zu der Konzentration einhalb normal gehen, durchaus nichts auf den Verlauf der Kohäsionskurven schliessen; wenn man hingegen mitten durch die grossen Scharen von Punkten eine Gerade legt, so giebt ihre Nei-

[1]) Dorsay, Phil. Mag. 1897 V 14 pp, 134, 369. auch Phys. Rev. 1897, V, pp. 170, 213.

[2]) Lord Raylaigh, Phil. Mag. 30, p. 386.

[3]) Matthiessen, Pogg. Ann. 134, p. 107; 141 p. 375; Wied. Ann. 32, p. 626; 38, p. 118.

gung einen Mittelwert für die molekulare Kohäsionszunahme, der sich gut den andern Bestimmungen einreiht, die ja ihrerseits wie schon bemerkt, die allergrössten Abweichungen zeigen.

Ferner hat auch Canestrini[1]) Lösungen zweier Salze, Chlorammonium und Chlorlithium, d. h. derjenigen, die die spez. Kohäsion des Wassers erhöhen, von niedrigen Konzentrationen ausgehend, untersucht. Da ich jedoch nicht in den Besitz dieser Arbeit gekommen bin, kann ich leider keine Resultate im Folgenden nicht zum Vergleich heranziehen.

Ebenso wenig war es mir möglich, mir eine Arbeit von Linebarger[2]) zu verschaffen, der speziell die Alkalichloride, doch anscheinend vor Allem höhere Konzentrationen, nach der Simon-Jäger'schen Methode untersucht.

Eigne Resultate und tabellarische Zusammenstellung früherer Versuchsergebnisse.

Im Vorausgehenden glaube ich festgestellt zu haben, was mit Untersuchungen von Salzlösungen bisher geleistet worden ist, und was noch zu leisten ist. Im Besonderen denke ich erwiesen zu haben, dass die Untersuchung, deren Resultate nunmehr folgen, durchaus nicht überflüssig war, da für kleine Konzentrationen nur wenige und unsichere Beobachtungen vorliegen und selbst für höhere Konzentrationen die Ergebnisse der einzelnen Beobachter von einander erheblich abweichen.

In welchem Masse dies der Fall ist, wird deutlich aus den tabellarischen Zusammenstellungen folgen, die ich für jedes Salz unmittelbar nach meinen Resultaten gebe. Ich habe den mir zugänglichen Arbeiten regelmässig die Werte für die kleinsten untersuchten Konzentrationen entnommen

---

[1]) Canestrini, Riv. it. sc. ind. (1892) p. 33; Wied. Beibl. 16 (1892). p. 335.

[2]) Linebarger, Journ. of Am. chem. Soc. 21 (1889).

und aus den direkt gegebenen Zahlen den prozentischen Zuwachs der Kappillarkonstanten, auf eine Normallösung reduziert, berechnet. Diese Grösse, die ich gelegentlich im Vorausgehenden die molekulare (relative) Zunahme der Kohäsion genannt habe und die der „Molekularkohäsion“ Traube's proportional ist, will ich in den Tabellen mit $\frac{100\,\Delta\alpha}{\alpha\,m}$ bezeichnen. Ich denke, dass diese Grösse die Vergleichung der einzelnen Werte viel leichter macht als die blosse Angabe der Werte für die Kapillarkonstante, die ja bei der geringen Verschiedenheit der Kohäsion der Salzlösuugsn gegenüber der des Wassers natürlich weit weniger diverzieren. Zu den Werten meiner Vorgänger für $100\,\frac{\Delta\alpha}{\alpha\,m}$ füge ich dann die von mir gefundenen Werte für dieselbe Grösse.

Unmittelbar an diese Tabellen, denen eine graphische Darstellung meiner Ergebnisse für die Werte von $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ und $\frac{\Delta\alpha}{\alpha\,m}$ vorausgeschickt wird, schliesse ich dann jedes Mal einige Worte, in denen ich das Resultat des Vergleichs zusammenfasse.

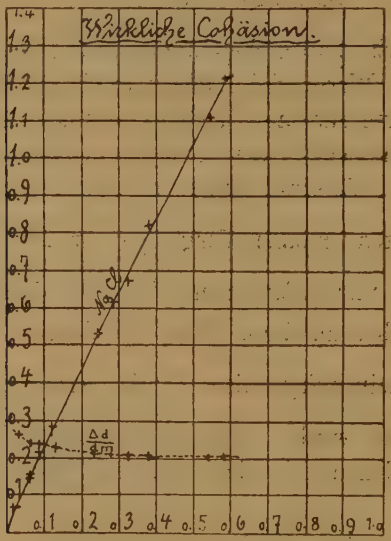
Die eigentliche Diskussion meiner Resultate in ihrer Gesamtheit folgt dann erst später im Zusammenhange.

Im Folgenden bezeichnet m die Zahl Gramm-Moleküle, die auf einen Liter Wasser bei 18° kommt, $100\,\frac{\Delta s}{s}$ die prozentische Zunahme der Dichte im Vergleich zu der des Wassers von gleicher Temperatur, $100\,\frac{\Delta h}{h}$ dasselbe für die Steighöhe oder für die spezifische Kohäsion, und $100\,\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ ebenso die prozentische Zunahme der Kapillarkonstante.

Da die Zunahme sich auf die Werte für Wasser bei derselben Temperatur beziehen, müssen natürlich die Zahlen der einzelnen Versuchsreihen, deren Beobachtungs-Temperatur im Uebrigen meistens wenig variiert, sich in eine kon-

tinuierliche Kurve einfügen, da ja die aus den Verschiedenheiten der Temperaturkoeffizienten für Wasser einer- und verdünnte Lösung andrerseits resultierenden Beträge kleine Grössen viel höherer Ordnung sind.

I. Chlornatrium.



Reihe 1. — Temp. 14,5°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.059	0.250	— 0.109	0.141	2.38
0.121	0.506	— 0.228	0.277	2.30
0.251	1.050	— 0.509	0.536	2.131
0.327	1.360	— 0.668	0.682	2.09

Reihe 2. — Temp. 14.5°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.020	0.086	— 0.019	0.067	2.61
0.059	0.248	— 0.111	0.137	2.33
0.093	0.391	— 0.175	0.215	2.31
0.544	2.196	— 1.069	1.107	2.04

Reihe 3. — Temp. 14.4°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.290	1.205	— 0.585	0.612	2.11
0.390	1.619	— 0.779	0.816	2.09
0.589	2.427	— 1.192	1.209	2.05

Vergleichstabelle für Na Cl.

a) Quincke.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$	
2.26	2.11	2.25
4.37	1.62	2.10
	(Luftblasen)	(Steigh.)

b. Volkmann.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.94	2.40
1.19	2.19
2.87	2.09
3.16	2.15
4.66	2.17
5.84	2.22
5.96	2.17

c) Rother.

0.91	1.83
1.90	1.91

d) Valson

0.86	2.28
1.71	2.33

e) Séntis.

0.560	2.53
	1.84
1.132	2.05
1.716	2.03
2.312	2.01

f) Röntgen und Schneider.

0.699	2.25
1.498	2.16

g) Forch.

0.399	2.40
0.798	2.07
1.197	2.19
1.600	2.18

h) Dorsey.

Mittelwert:

Zw. $m = 0.05$ u. $m = 0.90$ 2.09

g) Gradenwitz.

0.020	2.61
0.059	2.33
0.093	2.31
0.121	2.30
0.251	2.13
0.290	2.11
0.327	2.09
0.390	2.09
0.544	2.04
0.589	2.05

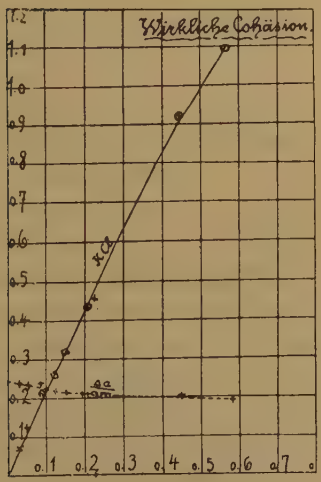
Quincke's Werte weisen also Abweichungen auf, die nach beiden Seiten von meinen Werten (für meine höchsten Konzentrationen) liegen; Volkmann's Zahlen sind im allgemeinen grösser als die meinen, zeigen im Uebrigen einen Gang, der auf ein Minimum, also einen Wendepunkt in der Kohäsionskurve zu deuten scheint, vorausgesetzt, dass dieser Umstand nicht, was mir wahrscheinlich erscheint, in den Versuchsfehlern seinen Grund hat; Rother findet hingegen um 10 bis 20% kleinere Werte; die Werte Valson's sind um ebensoviel grösser; die drei letzten Zahlen Sentis' würden gut mit meinen Endwerten zusammenpassen, während die von Röntgen und Schneider sich eher in die Volk-

mann'sche Kurve fügen würden; auch Forch giebt grössere Zahlen, während Dorsey's Wert wieder gut mit dem meinen harmoniert.

Im Ganzen geht aus dieser Darstellung hervor, dass selbst für höhere Konzentrationen die Zahlen meiner Vorgänger einen ziemlich unregelmässigen Gang zeigen, und dass die Abweichungen unter den einzelnen Beobachtern noch grösser sind; dasselbe werden die Vergleiche für andere Salze bestätigen.

Zur Prüfung meiner Resultate können sie daher nur insofern dienen, als der Umstand, dass meine Zahlen für höhere Konzentrationen zwischen den Maximal- und Minimalwerten Anderer bei vergleichbaren Konzentrationen liegt, dafür spricht, dass bei meinem Apparat kein systematischer Fehler vorhanden sein dürfte.

II. Chlorkalium.



Reihe 1. — Temp. 15.2°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.031	0.150	— 0.075	0.075	2.39
0.093	0.440	— 0.221	0.219	2.37
0.124	0.589	— 0.321	0.267	2.16
0.150	0.712	— 0.390	0.320	2.13

Reihe 2. — Temp. 15.8°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.031	0.149	— 0.075	0.074	2.39
0.052	0.247	— 0.123	0.124	2.38
0.217	1.005	— 0.552	0.448	2.11

Reihe 3. — Temp. 16.1°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.208	0.989	— 0.550	0.435	2.08
0.446	2.097	— 1.156	0.918	2.05
0.562	2.628	— 1.498	1.091	1.94

Vergleichstabelle für K Cl.

a) Quincke.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$	
1. 08	0.99	0.43
2. 16	2.11	1.20
3. 67	1.81	0.96
	(Steighöhenm.)	(Fl. Luftbl.)

b) Volkmann.

1. 04	1.92
2. 35	1.94

c) Rother.

0.344	2.10
0.699	1.96
1.079	1.99

d) Valson.

0. 67	2.12
1. 34	2.38

e) Sentis.

0.560	2.42 1.95 1.72
1.132	1.80

f) Röntgen und Schneider.

0.699	2.23
1.498	2.01

g) Dorsey.

Mittelwert:

(Zw. o. 1 und 1. o.) 2.34

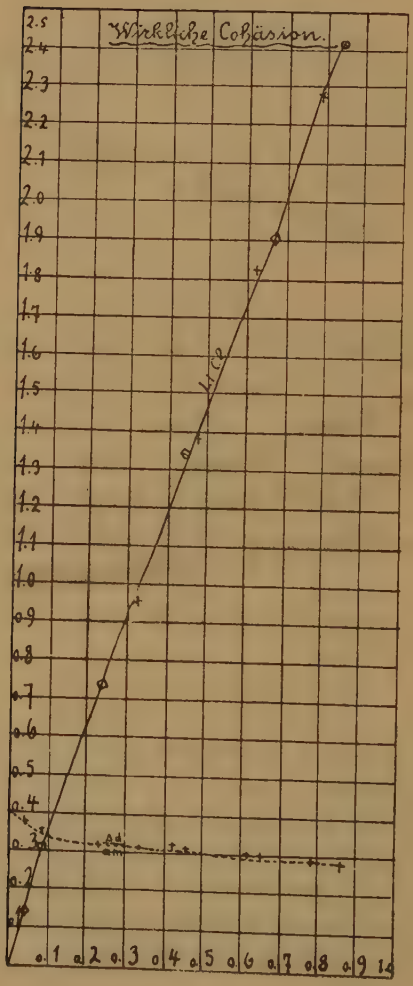
h) Gradenwitz.

0.031	2.39
0.052	2.38
0.093	2.37
0.124	2.16
0.150	2.13
0.208	2.08
0.217	2.11
0.446	2.05
0.562	1.94

In diesem Falle ist die Uebereinstimmung unter meinen Vorgängern besser, und dem entsprechend stimmen meine Endwerte auch mit der Mehrzahl besser überein. Quincke's Werte für KCl sind ganz unsicher, was er selbst zugiebt und durch Verunreinigungen erklärt; Volkmann und Rother stimmen gut mit einander überein und auch mit mir; Sentis giebt etwas kleinere Werte, Röntgen und Schneider etwas,

und Valson und Dorsey erheblich höhere Werte. Bei Dorsey scheint diesmal der Mittelwert mehr durch die niederen Konzentrationen bedingt zu sein als bei NaCl.

III. Chlorlithium.



Reihe 1. — Temp. 22.5°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.324	0.810	0.176	0.987	3.04
0.459	1.138	0.258	1.399	3.04
0.612	1.499	0.333	1.827	3.00
0.798	1.940	0.338	2.285	2.86

Reihe 2. — Temp. 22.1°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.084	0.215	0.089	0.304	3.60
0.239	0.602	0.142	0.745	3.12
0.841	2.036	0.369	2.413	2.87

Reihe 3. — Temp. 23.5°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.033	0.086	0.040	0.126	3.78
0.429	1.065	0.277	1.345	3.13
0.647	1.585	0.311	1.901	2.94

Vergleichstabelle für Li Cl.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
a) Quincke.	
2.62	2.60
5.92	2.83
(Luftblasen)	(Steighöhen)
b) Valson.	
1.18	2.67
2.35	2.57

c) Röntgen u. Schneider.

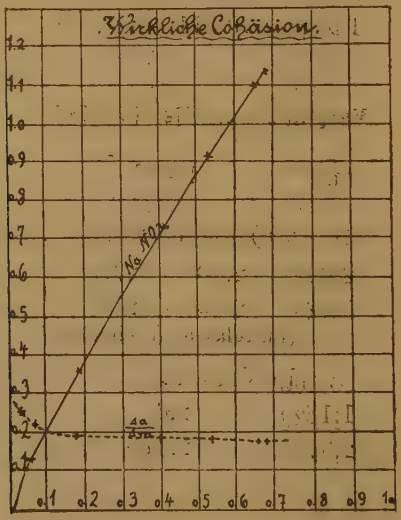
0.699	2.25
1.498	2.14

d) Gradenwitz.

0.033	3.78
0.084	3.60
0.239	3.12
0.324	3.04
0.429	3.13
0.459	3.04
0.647	2.94
0.798	2.86
0.841	2.87

Hier ist das vorhandene Vergleichsmaterial erheblich spärlicher; Quincke's Werte an Luftblasen, sowie Valson's Zahlen dürften am ehesten in die Fortsetzung meiner Kurven passen, während Röntgen und Schneider sicherlich zu kleine Werte angeben, da dieselben einer Verminderung der spezif. Kohäsion mit zunehmender Konzentration entsprechen würden, während alle anderen Beobachter darüber einig sind, dass Chlorlithium die spez. Kohäsion des Wassers erhöht.

IV. Natriumnitrat.



Reihe 2 — Temp. 16.0°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.017	0.097	— 0.054	0.043	2.55
0.057	0.324	— 0.199	0.124	2.19
0.184	1.049	— 0.694	0.348	1.89
0.399	2.261	— 1.512	0.714	1.79
0.656	3.686	— 2.490	1.103	1.68

Reihe 3 — Temp. 17.4°.

0.013	0.087	— 0.046	0.041	3.06
0.528	2.978	— 2.009	0.909	1.72
0.686	3.849	— 2.614	1.134	1.69

Vergleichstabelle für $NaNO_3$.

a) Quincke.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$	
4.38	1.27	0.72
9.98	1.27	1.17
	(Steighöhen)	(Luftblasen)

b) Volkmann.

0.93	1.72
2.13	1.56

c) Valson.

1.18	2.41
1.77	2.24

d) Röntgen u. Schneider.

0.699	1.84
1.498	1.68

e) Sentis.

0.560	2.30
1.132	1.59
1.716	1.58

f) Forch.

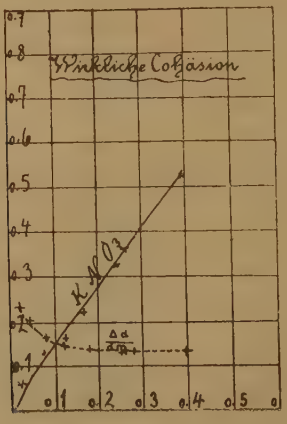
0.224	1.98
0.448	1.85
1.344	1.64

g) Gradenwitz.

0.013	3.06
0.017	2.55
0.057	2.19
0.184	1.89
0.399	1.79
6.528	1,72
0.656	1.68
0.686	1.69

Hier ist die Uebereinstimmung unter den einzelnen Beobachtern eine verhältnismässig gute; Volkmann, Röntgen und Schneider, Sentis und Forch liefern Zahlen, die sich gut untereinander und auch mit den meinen vertragen; auch Quinckes Werte, die diesmal besonders hohe Konzentrationen betreffen, dürften, wenigstens was die Steighöhe angeht, sich nicht sehr von den wirklichen entfernen, da ja die Kurve für $NaNO_3$ eine besonders starke Krümmung aufweist; Valson's Zahlen hingegen sind sicherlich zu gross.

V. Kaliumnitrat.



Reihe 1. — Temp. 16.0°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.016	0.099	— 0.063	0.036	2.31
0.083	0.528	— 0.383	0.143	1.68
0.162	1.025	— 0.792	0.225	1.39

Reihe 2. — Temp. 16.0°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.029	0.185	— 0.125	0.060	2.06
0.113	0.718	— 0.543	0.172	1.52

Reihe 3. — Temp. 5.7°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.238	1.499	— 1.155	0.327	1.37
0.262	1.649	— 1.273	0.354	1.35
0.400	2.504	— 1.927	0.532	1.33

Vergleichstabelle für KNO_3.

a) Quincke.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$	
1.73	0.86	—
1.55	1.15	1.52
	(Steighöhen)	(Luftblasen)

b) Volkmann.

0.69	1.84
1.35	1.18

c) Röntgen u. Schneider.

0.699	1.49
1.498	1.38

d) Valson.

0.99	2.48
1.48	2.30

e) Bulginsky.

0.470	1.60
0.784	1.57

f) Sentis.

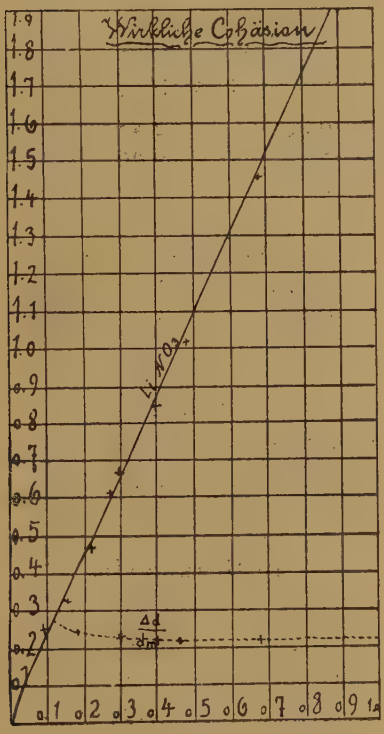
0.560	1.72
2.312	1.34

g) Gradenwitz.

0.016	3.31
0.029	2.06
0.083	1.68
0.113	1.52
0.162	1.39
0.238	1.37
0.262	1,35
0.400	1.33

Bei Quincke sind die Werte hier sehr unsicher (der ausgelassene würde negativ werden), doch scheint der zweite für Steighöhen, sowie der zweite Wert Volkmann's, dessen erster Wert sicher zu gross ist, wenig kleiner zu sein, als sich aus der Fortsetzang meiner Kurve ergeben würde; etwas grösser ist wohl der zweite Wert Sentis', und noch mehr die Zahlen von Röntgen und Schneider sowie Valson's Zahlen.

VI. Lithiumnitrat.



Reihe 1. — Temp. 15.7°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.144	0.573	— 0.247	0.325	2.27
0.272	1.072	— 0.458	0.609	2.24
0.463	1.814	— 0.789	1.011	2.18
0.678	2.632	— 1.148	1.458	2.15
0.923	3.562	— 1.535	1.973	2.14

Reihe 2. — Temp. 15.9°.

m	$100 \frac{\Delta s}{s}$	$100 \frac{\Delta h}{h}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.098	0.391	— 0.133	0.258	2.63
0.203	0.802	— 0.341	0.455	2.25
0.299	1.179	— 0.516	0.657	2.20
0.398	1.560	— 0.680	0.870	2.19

Vergleichstabelle für $LiNO_{30}$

a) Röntgen u. Schneider.

m	$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$
0.699	1.75
1.498	1.66

b) Gradenwitz,

0.098	2.63
0.144	2.27
0.203	2,25
0.272	2.24
0.299	2.20
0.398	2.19
0.463	2.18
0.678	2,15
0.923	2.14

Hier kann ich mit meinen Werten nur die Zahlen von Röntgen und Schneider vergleichen, die etwa 20% niedriger sind als die meinen. Eine so bedeutende Abweichung ist im Uebrigen auch bei höheren Konzentrationen zwischen den einzelnen Beobachtern nichts Ungewöhnliches, wie die bisherigen Vergleiche gezeigt haben; diese Abweichung würde bei der Konzentration m = 0.4 etwa 2 Promille des Gesamtwertes der Konstante ausmachen.

Diskussion der Resultate in ihrer Gesamtheit.

Nachdem ich nunmehr meine Ergebnisse im Einzelnen wiedergegeben und sie mit denen meiner Vorgänger verglichen habe, will ich jetzt dazu übergehen, sie in ihrer Gesammtheit zu betrachten. Da ein Vergleich mit von einander abweichenden Zahlen nur dann einigermassen ein Kriterium für die Zuverlässigkeit von Versuchsresultaten geben kann, wenn die Abweichungen derselben von den zur Kontrolle benutzten Daten nicht grösser sind als die Abweichungen jener Daten untereinander — und ich glaube gezeigt zu haben, dass meine Endwerte im Allgemeinen zwischen anderweitigeu Bestimmungen liegen — handelt es sich jetzt darum, ein anderes Mass für ihre Zuverlässigkeit zu finden.

Wenn sich im Laufe der nun folgenden Diskussion Gesetzmässigkeiten bestätigen, die von Anderen gefunden worden sind, wenn sich vielleicht das eine oder andere Gesetz zeigen wird, wird dies vielleicht ein sichereres Mittel abgeben, über die Zuverlässigkeit der hier vorgeschlagenen Methode zu urteilen, als der direkte Vergleich, den wir soeben angestellt haben.

Ich beginne mit derjenigen Eigenschaft, die sich direkt, ohne Berücksichtigung der Dichtezunahme, aus den beobachteten Daten ergiebt; also:

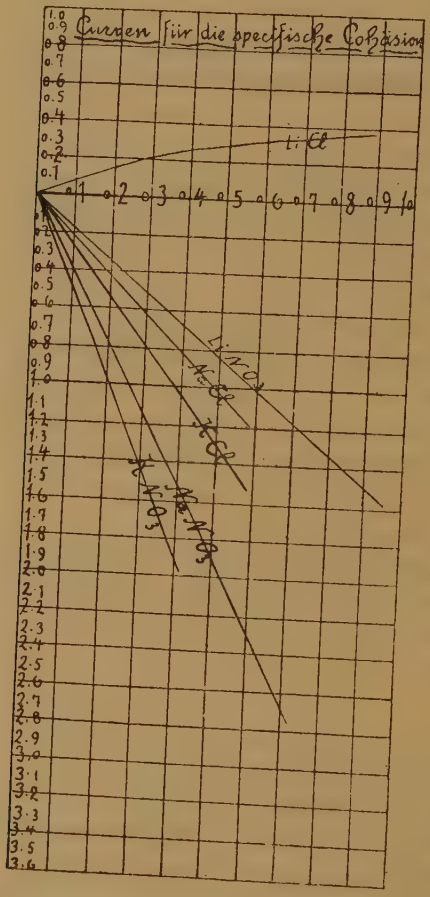
a) Die specische Kohäsion.

Auf der Tafel sind für die einzelnen Salze als Abscissen die Molekülzahlen der Lösung und als Ordinaten die in den Tabellen mit $\frac{100\,\Delta\,h}{h}$ bezeichneten prozentischen Aenderungen der specifischen Kohäsion gegenüber der des reinen Wassers aufgetragen.

Was alle früheren Beobachter angeben, drücken auch meine Kurven aus: die spezifische Kohäsion nimmt im allgemeinen mit der Konzentration ab. Eine Ausnahme von dieser Regel macht von den hier untersuchten Salzen nur das Chlorlithium, für das jene Grösse eine schwache Zu-

nahme zeigt. Auch hierüber sind alle bisherigen Beobachter einig.

Was den Verlauf der Ab- oder Zunahme betrifft, so erscheint dieser bei einer flüchtigen Musterung der Kurven



gradlinig; bei näherem Zusehen erkennt man jedoch, dass alle Kurven eine schwache Konkavkrümmung nach der Achse der Konzentrationen aufweisen, die um so ausgeprägter ist, je näher dieselben jener Achse liegen; am stärksten ist die Krümmung also für Chlorlithium. Auch hieran ist nichts, was im Widerspruch wäre mit dem, was andere (besonders

Volkmann, für höhere Konzentrationen festgestellt haben. Nur, dass bei diesen die Krümmung wohl vor allem dadurch bedingt ist, dass bei der höheren Konzentration nur ein Teil der freien Energie der Moleküle für die Wirkung auf die Wasserteilchen zur Verwendung kommt, während ein mit der Konzentration wachsender Betrag für die gegenseitige Wirkung der Salzmoleküle verbraucht wird. Bei den von mir untersuchten niedrigen Konzentrationen, bei denen die gelösten Teilchen noch dem Gesetze von Boyle und Mariotte gehorchen, dürfte der erste Teil der Krümmung dadurch bedingt sein, dass die mit der Verdünnung zunehmende elektrolytische Dissoziation ähnliche Verhältnisse zu Tage treten lässt, wie sie bei der Leitfähigkeit sowie bei den Erscheinungen zu beobachten sind, die durch den osmotischen Druck bedingt sind; hat doch selbst Moore[1]) einen Versuch gemacht, den osmotischen Druck durch kapillare Kräfte zu erklären. Weiterhin ist eine Krümmung nach der Abscissen-Achse auch nach dem oben Ausgeführten aus dem Grunde zu erwarten, dass die Theorie ein proportionales Variieren nur dann voraussagen kann, wenn die Konzentrationszahlen sich auf eine konstante Zahl von Molekülen Lösung beziehen, und dass, wenn man von diesem System auf das gewöhnlich benutzte übergeht, aus einer Geraden eine nach der Abscissenachse gekrümmte Linie wird.

Dies in Bezug auf die allgemeine Form der Linienzüge. Was ferner die Lage der Kurven zu einander anbelangt, so sieht man, dass in beiden Gruppen von Salzen dasjenige mit dem kleineren Molekulargewicht in wässriger Lösung die grössere spezifische Kohäsion zeigt. Ja, man kann noch weiter gehen:

Ich habe im Vorhergehenden den interessanten Valson'schen Satz erwähnt, der so ungerechter Weise in Vergessenheit geraten ist. Nach demselben ist in Normallösungen die Veränderung der spezifischen Kohäsion gegenüber der des

---

[1]) Moore, Phil. Mag. V. 38. (1894), p. 279.

reinen Wassers gegeben durch die Summe zweier Module, die den beiden Componenten — oder Ionen — des Salzes zukommen. Ein Blick auf die Kurventafel zeigt, dass dieser Satz mit grosser Annäherung auf meine Resultate Anwendung findet; dass in Wirklichkeit — und noch mit grösserer Genauigkeit als bei Valson's Resultaten — für eine beliebige Abscisse (denn bei der seitherig üblichen Konzentrationsbezeichnung ist es nicht mehr nötig, wie Valson, gerade nur Normallösungen zu betrachten) die Ordinatenunterschiede für die drei Chloride untereinander ungefähr dieselben sind wie für die entsprechenden Nitrate, dass folglich auch die Ordinate des Natriumchlorids von der des Natriumnitrats um denselben Betrag unterschieden ist wie die des Kaliumchlorids von der des Kaliumnitrats, und ebenso in Bezug auf die Lithiumsalze.

Dieses Gesetz liefert, (vorausgesetzt, dass es allgemeinere Bestätigung findet), abgesehen von dem theoretischen Interesse, das es bietet, ein bequemes Mittel, um aus den spezifischen Kohäsionen bereits untersuchter Salze diejenigen einer weiteren Anzahl durch die einfachst denkbare Rechnung, eine Addition von zwei Summanden, zu bestimmen, und zwar wenn die vorliegenden Messungen wirklich zuverlässig sind, mit weit grösserer Genauigkeit, als diese Grössen nach bisher vorliegenden Bestimmungen bekannt sind, und mit der spezifischen Kohäsion ist, da die Dichtezunahmen aus leicht zugänglichen Tabellen sich direkt ergeben, auch die wirkliche Kohäsion festgelegt.

Dieses Gesetz dürfte allerdings nur für verdünnte und mässig verdünnte Lösungen, vielleicht nur bis zu normalen, mit hinreichender Genauigkeit gelten, aber jedenfalls am genauesten für diejenigen, die theoretisch das grösste Interesse bieten.

Ich habe nun für m = 0.3 die molekularen Veränderungen der spezifischen Kohäsion, also die Grösse $\frac{\Delta h}{h \cdot m}$ oder $\frac{\Delta a^2}{a^2 m}$ nach der Kurventafel berechnet und daraus die Module bestimmt.

Man hat in diesem Falle folgende sechs Gleichungen:

$$\text{mod Na} + \text{mod Cl} = -1.97, = 100\,\frac{\Delta h}{h\,m} \text{ für NaCl bei } m = 0.3$$

$$\text{mod K} + \text{mod Cl} = -2.64,$$
$$\text{mod Li} + \text{mod Cl} = +0.59;$$

$$\text{mod Na} + \text{mod } NO_3 = -3.78,$$
$$\text{mod K} + \text{mod } NO_3 = -4.84,$$
$$\text{mod Li} + \text{mod } NO_3 = -1.69.$$

Hier kann man eine der Unbekannten beliebig wählen: ich setze Na = 1.00 und erhalte durch Auflösung obiger Gleichungen für die fünf Module folgende Werte:

$$\text{mod Na} = 1.00,$$
$$\text{mod K} = 0.11,$$
$$\text{mod Li} = 3.32,$$
$$\text{mod Cl} = -2.97,$$
$$\text{mod } NO_3 = -4.78.$$

Im Folgenden gebe ich die hieraus berechneten Werte für $\frac{\Delta a^2}{a^2 m}$ zusammen mit den beobachteten:

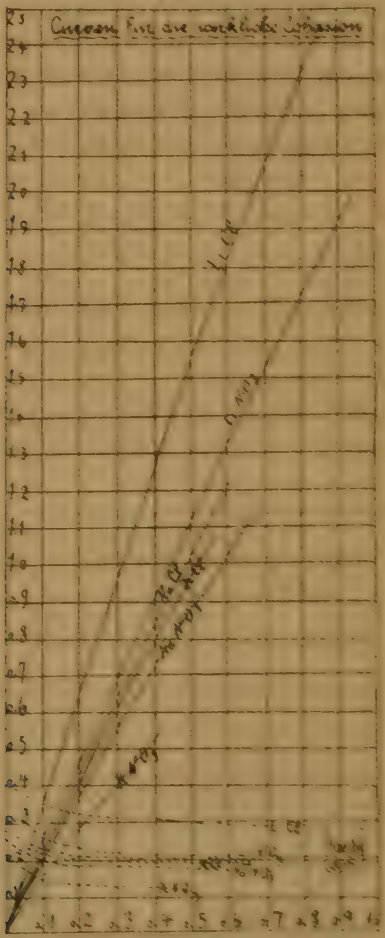
	$100\frac{\Delta a^2}{a^2 m}$ ber.	$100\frac{\Delta a^2}{a^2 m}$ berob.	Diff.
NaCl	—1.97	—1.97	0.00
KCl	—2.86	—2.64	+0.22
LiCl	0.35	0.59	+0.24
$NaNO_3$	—3.78	—3.78	0.00
KNO_3	—4.67	—4.84	—0.17
$LiNO_3$	—1.46	—1.69	—0.23

Die Differenzen betragen für die prozentischen Veränderungen etwa 0.2, also für die Kohäsionskonstante einer Normallösung etwa 2 Promille.

Die spezifische Kohäsion und damit die wirkliche Kohäsion liesse sich also nach dieser Regel, wenn man die Module der Metallionen kennt und nur ein Vertreter einer bestimmten Klasse von Salzen gut bekannt ist, für sämtliche übrigen Salze der Klasse rechnerisch finden, und zwar mit einer um so

grösseren Sicherheit, als schon eine grössere Zahl von Salzen genau bestimmt ist, da man ja dann aus den vielfach bestimmten Modulen den Mittelwert berechnen kann; in vorliegendem Falle liessen sich die Konstanten einer Normallösung berechnen mit einer Genauigkeit, die grösser ist als die der bisher ausgeführten direkten Messungen.

Hiermit wenden wir uns der Diskussion der für die wirkliche Kohäsion gefundenen Resultate zu; wir haben



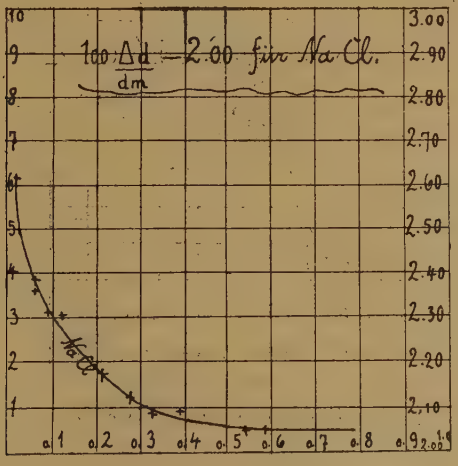
soeben ein Verfahren gefunden, um aus einer gewissen Anzahl festgelegter Messungen in Verbindung mit den schon gut bekannten Dichtezunahmen die wirkliche Kohäsion für eine weitere Anzahl von Salzen zu berechnen; vielleicht wird die jetzt folgende Betrachtung ein Mittel liefern, diese Konstante direkt aus sonst bekannten Daten zu berechnen.

b) Die wirkliche Kohäsion.

Nebenstehende Tafel giebt die schon einmal im einzelnen gegebenen Kurven im Zusammenhang wieder.

Wie man sieht, sind auch hier die Linienzüge nach der H-Achse konkav, nur sind sie es in stärkerem Masse als vorhin bei der spezifischen Kohäsion. Hierüber liesse sich, Wort für Wort, dasjenige wiederholen, was dort über die Krümmung gesagt worden ist. Besonders ist aber hier die anfängliche Krümmung stärker. Ein anschauliches Bild von dem Verlaufe liefern die Kurven, die die Differenzenquotienten $\frac{\Delta \alpha}{\alpha \, m}$ darstellen: durchgehends dasselbe Bild, ein schnelles Ansteigen in der Nähe des Nullpunktes, während weiterhin der Verlauf nahezu linear ist.

Um ein noch deutlicheres Bild von dem Verlaufe dieser Differenzenquotienten zu geben, will ich für NaCl diese



Kurve in ausserordentlich vergrössertem Massstabe nochmals reproduzieren; die Kurve giebt nur die Ueberschüsse der mit Hundert multiplizierten Grössen $\frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$ über 2; bei dem grossen Massstabe treten natürlich die Unsicherheiten der Bestimmung dieser Grössen deutlicher hervor als zuvor; doch ist der Verlauf dieser Kurve, die sich bei dem gewählten Massstabe etwa als gleichseitige Hyperbel mit den Koordinaten-Achsen als Achsen darstellt, deutlich zu erkennen.

Ein derartiger Verlauf der Kohäsionskurven, wie ihn die Tafel darstellt, also eine Zunahme des Quotienten $\frac{\Delta a}{am}$ mit abnehmender Konzentration, also zunehmender elektrolytischer Dissociation, wäre, selbst wenn Traube und Forch (l. c.) ähnliches nicht schon für organische Lösungen nachgewiesen hätten, vorauszusehen gewesen aus der Analogie mit anderen Eigenschaften, bei denen dasselbe stattfindet, und die z. T. sicherlich in theoretischem Zusammenhange mit den kapillaren Eigenschaften stehen. Ich will auch noch auf Folgendes aufmerksam machen: Bekanntlich nimmt mit dem Uebergange in den Ionenzustand das Molekularvolumen ab; nun scheint einem kleineren Molekularvolumen die grössere Kohäsion zu entsprechen; speziell dieser Umstand liesse einen Verlauf der Kurven vermuten, wie ihn die Beobachtungen auch liefern.

Nach gewissen theoretischen Betrachtungen von Mc. Gregor und Archibald[1]) sollten physikalische Eigenschaften von Lösungen, auch die molekularen Zunahmen der Kapillarkonstanten, in einem linearen Abhängigkeitsverhältnis vom Dissoziationsgrade stehen. Dieser Satz mag für mässige Verdünnungen gelten; auf die grössten Verdünnungen, bei denen

---

[1]) Mc. Gregor u. E. H. Archibald, Transact. Scot. Inst. Sc. 9. p. 101, 219, 307. (1898.)

die Grössen $\frac{\Delta \alpha}{\alpha \, m}$ sich sehr schnell verändern, findet er sicherlich keine Anwendung, wie ich mich durch Rechnung überzeugt habe, und wie mir ein Blick auf die Kurven, mit denen ich jenen Quotienten darstelle, hätte zeigen können. Für mässige Verdünnungen verlaufen diese annähernd geradlinig, ähnlich wie die Dissoziationsgrade; dort sind aber ihre Variationen so gering, dass es mir nicht interessant erschien, die Rechnung durchzuführen. Forch (l. c.) prüft die Gültigkeit dieses Satzes für seine organischen Lösungen und findet sie dort ebenso wenig bestätigt.

Auch findet er die Voraussicht Traube's[1]), dass die Molekularkohäsionen sich mit zunehmender Verdünnung einem Endwert nähern, für die Lösungen von Fettsäuren nicht bestätigt, wie früher schon erwähnt worden ist.

Nun bei meinen Kurven scheinen die „Molekularkohäsionen" auch nicht der Voraussicht Taube's zu entsprechen; sie wachsen, soweit meine Untersuchungen reichen, immer weiter und zwar um so schneller, je näher dem Nullpunkte. Da sie füglich nicht asymptotisch zur H-Achse verlaufen können, ist anzunehmen, dass sich bei fortschreitender Verdünnung eine Veränderung in ihrem Verlaufe zeigt, vielleicht ähnlich dem von Forch beobachteten.

Dies in Bezug auf den allgemeinen Verlauf der Kohäsionskurven; was die Lage der einzelnen Kurven zu einander betrifft, so kommt, analog dem, was für die spezifische Kohäsion gilt, dem Salz mit kleinerem Molekulargewicht, innerhalb der Salze ein und derselben Säure, die grössere Kapillarkonstante zu.

Es ist dies die Erweiterung oder vielmehr Berichtigung eines Gesetzes, das zuerst von Valson ausgesprochen, dann in der Form, die ihm Quincke, (anscheinend ohne Kenntnis von dessen Resultaten), gegeben hat, meistens citiert, von Rother bestätigt und von Volkmann auf die Salze ein und derselben Klasse beschränkt worden ist.

---

[1]) Traube Lieb. Ann. l. c.

Quincke sagt einmal, dass bei gleicher Konzentration (in Gewichtsprozenten), dem Salz mit kleinerem Äquivalentgewicht die grössere Kapillarkonstante zukomme, und dann gleich hinterher, dass der Zusatz äquivalenter Mengen Chloride (und, mit gewisser Annäherung, auch anderer Salze) die Kapillarkonstante des Wassers um gleiche Beträge erhöhe, dass also, um Traubes Ausdruck zu gebrauchen, die Molekularkohäsionen der Salze annähernd gleich wären; in diesem Satze ist natürlich der erste mit enthalten. In Wirklichkeit variieren nach Quinckes Resultaten jedoch diese Grössen mindestens vom Einfachen bis zum Doppelten.

Jäger (l. c.), sowie Moore (l. c.) haben dann versucht, dieses Gesetz theoretisch zu begründen und als Korrektionsfaktor dem Dissoziationsgrad einzuführen. Ich habe schon erwähnt, dass dieser Faktor zur Korrektion nicht ausreicht.

Aus meinen Untersuchungen ziehe ich nun den Schluss, dass die grössere kapillare Aktivität der Salze mit kleinerem Molekulargewicht noch nicht kompensiert ist, wenn man äquimolekulare Lösungen betrachtet, dass sie vielmehr für Salze ein und derselben Klasse auch dann noch deutlich zum Ausdruck kommt und, so weit meine Untersuchungen reichen, dazu dienen kann, die Reihenfolge der Kohäsionskurven derselben Klasse festzustellen. Bemerken will ich, dass dieselbe bisher auch für höhere Konzentrationen durchaus nicht in allen Fällen sicher gestellt war; u. a. kommt KCl nach Volkmann kleinere Kohäsion zu als NaCl, während Rother zu dem entgegengesetzten Resultate kommt; bei mir liegen diese Kurven äusserst nahe aneinander und haben dieselbe Reihenfolge wie bei Volkmann.

Hiermit wäre also ein Prinzip gegeben, das, wenn seine Anwendbarkeit durch weitere Untersuchungen bestätigt wäre, eine Kontrolle der Messungen gestattete.

Ich gebe noch ein zweites derartiges Prinzip: ich habe schon erwähnt, dass Musculus[1]) den Begriff der kapillar aktiven und inaktiven Körper gebraucht; Traube weist (l. c.)

[1]) Musculus, Chem. Centrbl. 1864, p. 922.

nach, dass dieser Begriff nichts Absolutes an sich hat, dass vielmehr ebenso wie für elektrolytische Aktivität stetige Uebergangsstufen bestehen. Man war auch darauf aufmerksam geworden, dass die Aktivität in dem einen Sinne gewöhnlich von Inaktivität im anderen begleitet ist, ohne dass man jedoch diesen Umstand im Einzelnen verfolgt hätte.

Vergleichen wir nun die Molekularkohäsion bei irgend einem Molekülgehalt, z. B. bei $m = 0{,}5$, mit dem Äquivalent-Leitvermögen bei derselben Konzentration; wie vorhin, scheiden wir die Salze in die beiden Klassen der Chloride und Nitrate:

	KaCl	NaCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
$100\frac{\Delta\alpha}{\alpha m}$	1.95	2.05	2.99	1.32	1.75	2.18
$\frac{\varkappa}{\eta}$	102.3	80.9	70.7	89.7	74.2	—

Die Salze sind innerhalb der Klassen nach abnehmendem Aequivalentgewicht, also zunehmender Molekularkohäsion, geordnet; wie man sieht, entspricht dem auch eine Ordnung nach abnehmendem Aequivalent-Leitvermögen.

Wir haben also folgenden Satz:

„Soweit die Untersuchungen reichen, entspricht innerhalb einer und derselben Klasse dem Salz mit kleinerem Aequivalentleitvermögen die grössere Molekularkohäsion (beide Grössen bei derselben Konzentration betrachtet)."

Dieses Reziprozitätsverhältniss ist nicht so einfach, dass umgekehrte Proportionalität stattfände; in der That sind die Produkte aus den beiden Grössen weit davon entfernt, innerhalb derselben Klasse konstant zn sein; sie haben vielmehr folgende Werte.

199 | 166 | 216 || 118 | 130.

Wir können also hier nur ein qualitatives Gesetz aussprechen.

Wenn man an Stelle des Leitvermögens den reziproken Wert, also den spezifischen Widerstand, betrachtet, so sieht man, das innerhalb ein und derselben Klasse dem Salz mit

grösserer „Molekularkohäsion auch der grössere spez. elektrolytische Widerstand zukommt. Erinnert diese Thatsache nicht an die Beziehungen, die man zwischen einer anderen Grösse der Molekularphysik, der Reibungskonstanten, und dem elektrolytischen Widerstand beobachtet hat?"

Versuchen wir aber nun, eine quantitative Beziehung zwischen den Molekularkohäsionen aufzufinden; erinnern wir uns zu dem Zwecke des Gesetzes, das ich weiter oben durch Verallgemeinerung und andere Auslegung eines von Sentis gefundenen empirischen Gesetzes aufgestellt habe:

„Bei gleicher Molekülzahl sind die Kapillarkonstanten von Salzlösungen innerhalb gewisser Klassen den dritten Wurzeln der „Molekularvolumina der Lösungen" umgekehrt proportional," oder als Formel:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt[3]{v_2}}{\sqrt[3]{v_1}}$$

In Bezug auf die Bedeutung der hierin auftretenden Grössen verweise ich auf das Frühere.

Im Folgenden gebe ich die Rechnungsresultate für die Konzentration $m = 0{,}1$ (oder nach Sentis $n = 0{,}181$) wieder; P. ist das Molekulargewicht, v hat die oben gegebene Bedeutung α bedeutet die Kapillarkonstante;

	NaCl	KCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
P	58.5	74.6	42.5	101.1	85.0	69.0
v	1799.9	1801.8	1799.7	1803.8	1802.0	1802.3
$\log \sqrt[3]{v_{NaCl}}$	08508	08524	08507	08539	08525	08527
$\log \frac{\alpha}{\alpha}$	00098	00096	00151	00068	00087	00100
$\frac{\alpha_{NaCl}}{\alpha}$	1.00000	1.00037	0.9998	1.00072	1.00040	1.00000
$\sqrt[3]{\frac{v}{v_{NaCl}}}$	1.00000	1.00005	0.9988	1.00070	1.00021	1.00045

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Quotienten ist nur eine ungefähre; dieser Satz ist aber auch für Konzentrationen von im Allgemeinen mindestens $m = 1$, d. h. für nur mässig verdünnte Lösung, abgeleitet worden; in Anbetracht der geringen Verschiedenheit dieser Quotienten von der Einheit dürfte jedoch dieses Resultat vielleicht noch befriedigen und der Satz in manchen Fällen noch mit Vorteil zur Kontrolle der Resultate angewandt werden.

Ich habe im Vorausgehenden durch Weiterführung eines Gedankens von Valson ein erstes Verfahren angegeben, aus einer Anzahl vorliegender Werte für die spezifische Kohäsion dieselbe Grösse — und unter Hinzuziehung der bereits bekannten Werte für die Dichte auch die wirkliche Kohäsion — für eine weitere Zahl von Salzen in verdünnter Lösung rechnerisch mit grosser Annäherung zu finden; die Beziehungen zwischen Molekularkohäsion und Molekulargewicht einerseits und zum Aequivalent-Leitvermögen auf der anderen Seite dürften ferner Mittel angeben, um innerhalb derselben Klasse den einzelnen Salzen wenigstens ihren Platz anzuweisen. Der Satz von den Molekularvolumina dürfte ferner bei etwas höheren Konzentrationen zur ungefähren Berechnung relativer Werte der Kapillarkonstanten aus anderweitigen Daten gebraucht werden können, sonst aber wenigstens zur weiteren Kontrolle dienen. Im Folgenden will ich nun eine einfache Beziehung angeben, die, wenn ihr Zutreffen durch weitere Untersuchungen an einer grösseren Reihe von Salzen erwiesen wäre, eine sehr einfache Berechnung der Kohäsion mit grösserer Annäherung gestatten würde, als die Grössen bisher bekannt sind, eine Beziehung, die an sich aber höchst merkwürdig erscheint:

Ich schreibe für eine mittlere Verdünnung, $m = 0.5$, für die 6 Salze die Molekularkohäsion und darunter die molekulare Dichtezunahme hin:

	$LiCl$	$LiNO_3$	$NaCl$	KCl	$NaNO_3$	KNO_3
$100 \frac{\Delta \alpha}{\alpha m}$	2,99	2,18	2,05	1,95	1,75	1,32
$100 \frac{\Delta s}{s m}$	2,47	3,91	4,13	4,69	5,64	6,26

Die Salze sind nach abnehmender Kohäsion geordnet; wie man sieht entspricht dem eine Reihenfolge nach zunehmendem Betrage von $\frac{\Delta s}{sm}$.

Hier geht aber die Beziehung anscheinend weiter; hier findet sehr angenähert umgekehrte Proportionalität statt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, in der die Werte

$$\frac{\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha m}\right)_{Na\,Cl}}{\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha m}\right)}$$

mit den Quotienten

$$\frac{\left(\frac{\Delta s}{s m}\right)}{\left(\frac{\Delta s}{s m}\right)_{Na\,Cl}}$$

in derselben Reihenfolge verglichen werden; ich bezeichne die ersten mit k, und die zweiten mit k_2:

k_1	0,69	0,94	1.00	1,05	1,17	1,55
k_2	0,61	0,95	1.00	1,13	1,09	1,52.

Man kann der Beziehung

$$\frac{\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha m}}{\frac{\Delta \alpha_2}{\alpha m}} = \frac{\frac{\Delta s_2}{s m}}{\frac{\Delta s_1}{s m}}$$

durch Einführung der Konzentration in Gewichtsteilen, $k = \frac{m}{P}$, wo P das Molekulargewicht ist, auch folgende Form geben:

$$\frac{\frac{\Delta\alpha_1}{\alpha k}}{\frac{\Delta\alpha_2}{\alpha k}} : \frac{\frac{\Delta s_1}{s k}}{\frac{\Delta s_2}{s k}} = \frac{P_2^2}{P_1^2},$$

oder

$$\frac{\Delta\alpha_1}{\Delta\alpha_2} : \frac{\Delta s_1}{\Delta s_2} = \frac{P_2^2}{P_1^2},$$

d. h. das Doppelverhältnis der Kohäsions- und Dichtezunahme für dieselbe Gewichtskonzentration ist gleich dem reziproken Werte des Quotienten der Quadrate der Molekulargewichte.

Die wahre Rolle, die diese Beziehung — für den Fall, dass sie noch durch weitere Untersuchungen erwiesen wird — spielt, erscheint zweifelhaft; ist sie nur der Ausdruck eines anderen Gesetzes, das bei grösserer Verdünnung mit gewissen Vernachlässigungen diese Form annimmt? Oder ist sie der wirkliche Ausdruck eines direkten Zusammenhanges zwischen den beiden Grössen, der vielleicht einmal dazu dienen könnte in das Wesen beider Eigenschaften tiefer einzudringen?

Ich muss dies dahingestellt sein lassen und will nur bemerken, dass diese Relation eine sehr angenäherte Berechnung der Kohäsion von Salzlösungen nach dem einfachst möglichen Verfahren gestatten würde.

Danach fasse ich das, was ich als das wichtigste Resultat vorliegender Untersuchung ansehe, in folgenden Worten zusammen:

„Dem Quincke'schen Satz von der Gleichheit der Molekularkohäsionen von Salzlösungen, den andere Autoren theoretisch haben begründen wollen, kommt nur insofern Wert zu, als er die Grössenordnung derselben feststellt; die Kohäsionskurven sind bei Beziehung auf den Molekülgehalt sehr wohl von einander verschieden und anscheinend durch gewisse Gesetzmässigkeiten definiert, die im Vorausgehenden des Näheren ausgeführt worden sind."

Anhang über die Bestimmung von Temperaturkoeffizienten.

Die Bestimmungen der Temperaturkoeffizienten der Kapillarkonstante auch nur des Wassers weisen unter einander ähnliche Abweichungen auf, wie dies für die Kohäsion der Salzlösungen der Fall ist. Auch musste man bei den bisherigen Untersuchungen infolge der relativen Kleinheit derselben stets über ein grösseres Temperaturintervall operieren. Man erhält deswegen nur Zahlen, die als Mittelwerte anzusehen sind, und die es daher nicht erlauben, sichere Schlüsse darauf zu ziehen, ob nicht etwa hier oder da ein anomales Verhalten dieses Koeffizienten statthat, im Einklang mit anderen physikalischen oder chemischen Besonderheiten (vgl. Monti, l. c.).

Ich will im Folgenden, darauf hinweisen, wie mein Apparat, der minimale Veränderungen der Steighöhe zu beobachten gestattet, es erlaubt, jenen Koeffizienten auch für Intervalle von nur mehreren Zehntel Graden mit grosser Sicherheit zu messen, also dem wahren Koeffizenten beliebig nahe zu kommen.

Zu diesem Zwecke braucht man nur eine Kapillare; die Kontrollröhre ist natürlich überflüssig. Ich würde vorschlagen, in folgender Weise für Temperaturen, die nur wenig von der Zimmertemperatur verschieden sind, vorzugehen:

Nachdem man mittels der Mikrometerschraube am Mikroskop die Einstellung des Meniskus auf das Fadenkreuz erzielt hat, liest man an dem Thermometer, der in das Wasserbad und in die nächste Nachbarschaft des Meniskus gesenkt ist, die Temperatur bis auf ein Hundertstel Grad ab, bringt dann z. B. eine elektrische Glühlampe auf einige Minuten in hinreichende Nähe vom Apparat, dass eine Temperatur steigerung von etwa einem halben Grad, eventuell noch bedeutend weniger, stattfindet, entfernt dann die Lampe soweit, dass die Temperatur etwa konstant bleibt, und bringt dringt durch Hinzufügen einer abzuwägenden Quecksilbermenge den

Meniskus wieder zum Tangieren des Fadenkreuzes. Hierauf fährt man in ähnlicher Weise fort.

Da diese Messungen nicht den Gegenstand vorliegender Arbeit bilden, und da für definitive Messungen andererseits doch die Beobachtung gewisser leicht einzusehender Vorsichtsmassregeln erforderlich wäre, die Aenderungen am Apparate nötig gemacht hätte, habe ich nur eine vorläufige Reihe von 3 Versuchen angestellt, die folgendes Resultat geliefert hat:

Temp.-Int. Δt	Δh (mm)	$\frac{100\,\Delta h}{h}$	$100\frac{\Delta h}{h\,\Delta t}$	$100\frac{\Delta \alpha}{\alpha\,\Delta t}$
14.88°—15.39°	0.052	0.094	0.183	0.197
15.39°—15.90°	0.052	0.094	0.183	0.198
15.90°—16.23°	0.034	0.060	0.182	0.198

Wie man sieht, sind die gefundenen Werte durchaus in Uebereinstimmung mit anderweitigen Messungen, deren an viel grösseren Interwallen gefundenen Resultate teils grösser, teils kleiner als dieselben sind. Bei derartigen Messungen dürfte ganz besonders der Vorteil meines Apparats zu Tage treten, der hierbei auch nicht einmal nennenswerte Rechnungen erfordert. Er dürfte sich ebenso zur Messung derselben Koeffizienten für irgend welche anderen Flüssigkeit, auch für Salzlösungen, für die in dieser Richtung fast noch nichts gethan ist, selbst verdünnte Lösungen, eignen.

Interessant wäre es im Besonderen festzustellen, ob mit anomalen Aenderungen der Löslichkeit bei gewissen Temperaturen auch eine anomale Veränderung der Kohäsion verbunden ist, und ferner, ob Jäger's theor. Satz, dass die molekulare Zunahme des Koeffizienten für alle gelösten Salze dieselbe ist, eine grössere Gültigkeit zukommt als dem von der Konstanz der molekularen Kohäsionsänderung, für dessen Gültigkeit diese Arbeit, wie ich glaube, die richtigen Grenzen gesetzt hat.

Lebenslauf

Ich, Alfred Gradenwitz, jüd. Konfession, bin als Sohn des im April dieses Jahres verstorbenen Kaufmannes Benno Gradenwitz und dessen Ehefrau Auguste, geb Charmak, zu Breslau am 18. Mai 1875 geboren. Meinen Gymnasialunterricht empfing ich am hiesigen Kgl. König-Wilhelms-Gymnasium, das ich am 5. März 1894 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Nach einem vorbereitenden Semester an der hiesigen Universität bezog ich die Charlottenburger Technische Hochschule, wo ich mich dem Studium der Architektur widmete. Dieses Studium vertauschte ich jedoch sehr bald mit dem der Naturwissenschaften, spez. der Physik und Chemie, sowie der Mathematik, dem ich an den Universitäten Freiburg i. B., Breslau, Genf, und darauf wieder Breslau, oblag. Ich wohnte den Vorlesungen folgender Herren Dozenten bei, denen ich allen für ihren anregenden Unterricht meinen aufrichtigen Dank ausspreche: Abbeg, Baumann, Chun, Ebbinghaus, Freudenthal, Gautier, Heydweiler, Hintze, Ladenburg, G. Meyer O. E. Meyer, Pughe, Riehl, Rilliet, Rodrigue, Rosanes, Soret, Sturm. Ich nahm mehrfach an den Uebungen des math.-phys. Seminars Teil, einmal unter H. Geheimr. Rosanes, i. Ueb. unter H. Geheimr. O. E. Meyer.

Während zweier Semester beschäftigte ich mich mit praktischen chemischen Uebungen im Laboratorum des H. Geheimr. Ladenburg. Seit dem Wintersemester 1896/97 habe ich, teils in Genf in den Instituten der Herren Prof. Soret und Rilliet, teils hierselbst unter Leitung von Geheimr. O. E. Meyer und H. Prof. Heydweiller, in physikalischen Laboratorien gearbeitet. Den Leitern dieser Institute, die naturgemäss auf meine wissenschaftliche Entwickelung besonderen Einfluss gehabt haben, spreche ich ganz speziell meinen Dank aus, in erster Reihe Herrn Prof. Heydweiller, der mir stets in der liebenswürdigsten Weise zur Seite stand und dem ich sehr viel wissenschaftliche Anregung verdanke.

Thesen

1. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die Naturgesetze einfache Form haben.
2. Wenn überhaupt die Aggregatzustände streng definierbare Zustände der Materie darstellen, so genügen jedenfalls die elastischen Eigenschaften nicht zu ihrer Bestimmung.
3. Es wäre wünschenswert, bei der Darlegung der Prinzipien der Atomtheorie alles dasjenige, was sich durch experimentelle Thatsachen erklären lässt, ohne Zuhülfenahme hypothetischer Vorstellungen zu definieren.
4. Zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen bestehen nur konventionelle Unterschiede.